I. Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe: über Caryophyllen.

II. Über Verbindungen von Eisen und Chrom mit Fluorwasserstoffsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Adolf Loesche

aus **Magdeburg.**

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Hantzsch.

Leipzig, den 26. Mai 1909.

Der Procancellar.
Köster.

Parallelpublikationen:

I. (Eigene Versuche) A. 5 = Zeitschrift für Riech- und Geschmackstoffe: I. Nr. 2 pag. 15 und Berl. Ber. **42**, 380—381 (1909).

I. (Eigene Versuche) B. I. 2 (Säure $C_{14}H_{24}O_6$ exkl.) II. 1 u. 2 = Berl. Ber. **42**, 379—380 u. 680 (1909).

Meinen lieben Eltern
in inniger Dankbarkeit.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

für das mir stets in reichstem Maße bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

In gleicher Weise bin ich

Herrn Privatdozent Dr. E. Deussen,

auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, zu bestem Dank verpflichtet.

Inhalt.

Seite

I. Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe: über Caryophyllen. 11

Allgemeiner Teil 11

A. 1. Einleitung 11

2. Zur Konstitution der Sesquiterpene 12

B. Oxydationen in der Sesquiterpenreihe 15

1. Santalole 15

2. Santalene 17

3. Cedren 17

4. Caryophyllen 18

Eigene Versuche 19

A. Über das Caryophyllen der Literatur 19

1. Das Caryophyllennitrosat 19

2. Nitrobenzylamin des Nitrosats 25

3. Über das blaue Caryophyllennitrosit 26

a) Über die durch Einwirkung von alkoholischem Kali entstehenden kristallinischen Verbindungen $C_{15}H_{24}N_2O_3$ und $C_{15}H_{24}NO$ 27

α) Das weiße Nitrosit $C_{15}H_{24}N_2O_3$ 27

β) Über das d-Nitrosocaryophyllen 29

b) Reduktionsversuche 32

c) Belichtungsversuche 32

Belichtung in Alkohol (α compound) 32

Belichtung in Benzol (β compound) 36

d) Nitrolbenzylamin des blauen Nitrosits 37

4. Einwirkung von Säuren auf Caryophyllen 38

Tricyklisches Sesquiterpen aus dem Caryophyllenalkoholvorlauf 39

5. Über einen neuen Bestandteil der Nelkenstielsesquiterpene 41

6. Nomenklatur des Caryophyllens 43

Seite

B. Über den Abbau von Caryophyllen 46
I. Oxydation in wässriger Lösung mittels Kaliumpermanganat 48
1. Über das optisch aktive Caryophyllenglykol 48
2. Untersuchung der Kalisalze aus der wässrigen Oxydation 51
Säure $C_{10}H_{16}O_3$ 52
Semikarbazon der Keto-(Aldehyd)-säure 55
Säure $C_{14}H_{24}O_6$ 56
Kristallinische Säure $C_8H_8O_4$ 56
II. Oxydation in Acetonlösung mittelst Kaliumpermanganat . 58
1. Glykol $C_{10}H_{18}O_3$ 58
2. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Glykol 60
Folgerungen aus den Oxydationsergebnissen für die Konstitution des Caryophyllens 62

II. Über Verbindungen von Eisen und Chrom mit Fluorwasserstoffsäure.

A. Über das Eisenfluorid $Fe_3F_8 \cdot 10\,aq.$ 67
B. Untersuchungen über das Eisenoxyfluorid 70
C. Orientierende Untersuchungen über das Poulenc'sche Chromfluorid $Cr_2F_6 \cdot 7aq.$ 71
Zusammenfassung 75

I. Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe: über Caryophyllen.

Allgemeiner Teil.

A.

1. Einleitung.

Die Sesquiterpene sind erst in den letzten Jahren der Gegenstand einer größeren Reihe von Untersuchungen geworden, trotzdem sie in ätherischen Ölen vorkommen, die zu den am längsten bekanntesten gehören, wie zum Beispiel das Copaivabalsam-, Nelken-, Galbanum-, Sadebaum-, Kadeöl usw.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Untersuchung über Caryophyllen, ein Sesquiterpen, welches hauptsächlich in folgenden Familien des Pflanzenreichs vorkommt:

Piperaceae (Pfeffer- und Betelblätteröl)
Leguminosae (Copaivabalsame)
Lauraceae (Ceylonzimtöl)
Canellaceae (Weißzimtöl)
Myrtaceae (Öl von Pimenta officinalis, Nelkenöl)

und das von zahlreichen Forschern

Williams[1]) 1858
Church[2]) 1875
Brühl[3]) 1888
Wallach[4]) 1892
Erdmann[5]) 1897
Schreiner und James[6]) 1898
Schreiner und Kremers[7]) 1899

---

[1]) Ann. Chem. **107,** 242 (1858).
[2]) J. Lond. Chem. Soc. **13,** 113 (1875).
[3]) Berl. Ber. **21,** 163 (1888).
[4]) Ann. Chem. **271,** 298 (1892).
[5]) J. pr. Chem. II, **56,** 146 (1897).
[6]) Pharm. Arch. **1,** 209 (1898).
[7]) Pharm. Arch. **2,** 280, 293 (1899).

Kremers und Schreiner[1]) 1901
Walbaum und Hüthig[2]) 1902

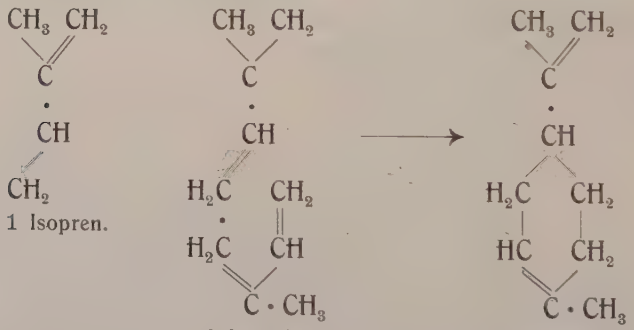
untersucht worden ist.

In allerneuester Zeit haben E. Deussen und A. Lewinsohn[3]) die Untersuchung des Caryophyllens wieder aufgenommen und mit großem Erfolg weitergeführt. Sie wiesen vor allen Dingen nach, daß das Caryophyllen der Literatur, wie auch noch im Verlauf vorliegender Arbeit durch Versuche bestätigt wurde, nicht einheitlich ist, sondern aus 2, vielleicht 3 isomeren Kohlenwasserstoffen besteht.

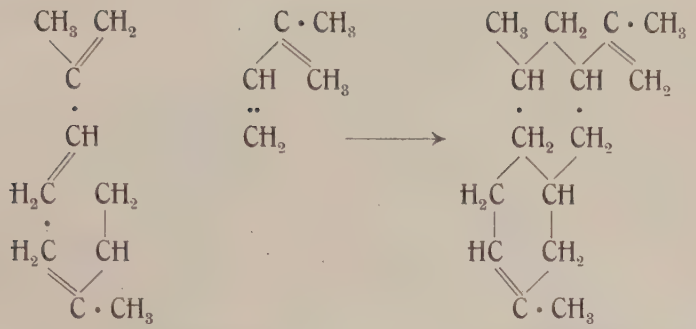
2. Zur Konstitution der Sesquiterpene.[4])

Die Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ lassen sich wahrscheinlich zu einem großen Teil auf einen einzigen Typus zurückführen, wie die Terpene auf einen hydrierten Cymoltypus, indem im letzteren Falle an Stelle der doppelten Bindungen Brückenbindungen auftreten können.

Nach Wallach sowie Semmler kann man einen Zusammenhang der Sesquiterpene mit dem Isopren annehmen, wie es auch bei den Terpenen der Fall ist; wir haben demnach folgende Zusammenstellung:

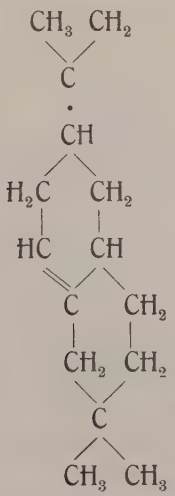


[1]) Pharm. Arch. **4,** 61 (1901).
[2]) J. pr. Chem. II, **66,** 54 (1902).
[3]) Ann. Chem. **356,** 1 und **359,** 245 (1908).
[4]) Berl. Ber. **36,** 1037 (1903).

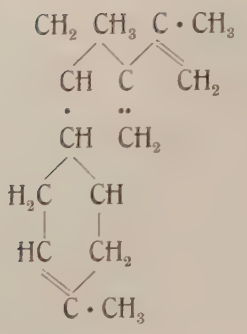


Dieser Typus läßt sich unter Umständen in substituierte Naphthalinkörper überführen; demnach können nach Semmler die meisten Sesquiterpene als wahre hydrierte substituierte Naphthaline angesehen werden.

Bei einer kleineren Gruppe von Sesquiterpenen kann folgende Anlagerung des dritten Isopren-Moleküls angenommen werden:

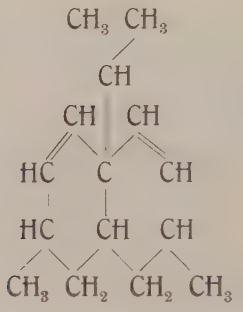


Sesquiterpene von niedrigem Volumengewicht sind entweder vollständig olefinische Verbindungen oder aber Terpene, bei welchen der zweite Ring noch nicht geschlossen ist.



Sesquiterpen mit drei doppelten Bindungen.

Wallach[1]) hat für die Sesquiterpene folgende Formel aufgestellt:



Wohl hat man bei den einzelnen Sesquiterpenen eine Reihe charakteristischer Verbindungen darstellen können, auch hat die Molekularrefraktion durch sorgfältige Bestimmung des spezifischen Gewichts und Brechungsindex dazu beigetragen die Konstitution etwas aufzuklären, die Oxydationen, die von großer Wichtigkeit für den Abbau wären, haben bis vor kurzem bei den meisten Sesquiterpenen versagt.

Semmler hat in allerletzter Zeit versucht, Santalol, Santalen und Cedren abzubauen, und zwar beim Santalol und Santalen mit gutem Erfolge, sodaß es angebracht ist, die Ergebnisse in Kürze wiederzugeben.

---

[1]) Ann. Chem. **239**, 49 (1887).

B.

Oxydationen in der Sesquiterpenreihe.

1. Santalol.

Für die Hauptbestandteile des ostindischen Sandelholzöles stellte Guerbert[1]) vor längerer Zeit die Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ auf. Schimmel & Co. machten im Oktober 1900 die Mitteilung, daß nach eigenen Untersuchungen, die an Santalol, das aus der Phthalsäureverbindung regeneriert war, die Formel $C_{15}H_{26}O$ zweifelhaft erscheine und durch eine solche mit niedrigem Wasserstoffgehalt zu ersetzen sei.

Kurz darauf fand auch von Soden[2]) für α-Santalol, das die Hauptmenge des Santalols ausmacht, die Formel $C_{15}H_{24}O$. Dieses Resultat wird nun durch eine neue Arbeit von Semmler und Bode[3]) bestätigt.

Hiernach gelang es das Santalol durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in den Aldehyd Santalal $C_{15}H_{22}O$ überzuführen. Die Aldehydnatur desselben wurde bewiesen durch die Bildung eines Oxims, dieses wieder konnte in ein Nitril und letzteres durch Verseifen in eine Säure $C_{15}H_{22}O_2$ (Santalsäure) umgewandelt werden. Die weitere Oxydation des Santalals mit Kaliumpermanganat oder Ozon lieferte dieselbe Tricyklo-Eksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$ wie Santalol selbst.

Die Oxydation des Santalols mit Permanganat ergab neben Dioxydihydrosantalol $C_{15}H_{26}O_3$, wie schon erwähnt, Tricyklo-Eksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$; diese Säure ergab durch Reduktion einen linksdrehenden Alkohol Tricyklo-Eksantalol $C_{11}H_{18}O$, der zu

---

[1]) Compt. rend. **130,** 417, 1324 (1900).
[2]) Arch. d. Pharm. **238,** 353 (1900).
[3]) Berl. Ber. **40,** 1124 (1907).

einem Aldehyd Tricyklo-Eksantalal $C_{11}H_{16}O$ oxydiert werden konnte, ferner ließ sich der Alkohol in ein Chlorid und dieses durch Reduktion in Bicyklo-Eksantalan überführen.

Bei der Oxydation mit Ozon wurde dieselbe Tricyklo-Eksantalsäure, die übrigens gegen Oxydation und sonstige chemische Eingriffe sehr beständig ist, wie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten.

Als Muttersubstanz aller bisher beschriebenen Santalolabkömmlinge nehmen Semmler und Bode einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ an, dem sie den Namen Nor-Tricyklo-Eksantalan beilegen; sie erhielten denselben durch Zersetzung der Ozonide des Santalols durch Erhitzen im Vakuum; aus der zunächst gebildeten Tricyklo-Eksantalsäure wird durch CO_2-Abspaltung der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ gebildet.

Die Tricyklo-Eksantalsäure ließ sich in einen Ester und dieser durch Verseifung in eine Bicyklo-Eksantalsäure überführen. Aus dem Methylester dieser Säure wurde durch Reduktion ein Alkokol Bicyklo-Eksantalol $C_{11}H_{18}O$ erhalten.

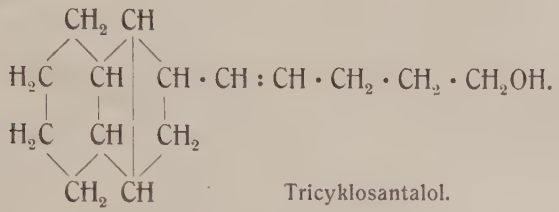
Durch Reduktion des gechlorten Methylesters der Tricyklo-Eksantalsäure wurde Dihydro-Bicyklo-Eksantalsäure $C_{11}H_{18}O_3$ und aus dem Ester dieser Säure auf gleiche Weise Dihydro-Bicyklo-Eksantalol $C_{11}H_{20}O$ gewonnen.

Das gesättigte Nor-Tricyklo-Eksantalan $C_{10}H_{16}$ ergab ein Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$, und dieses mit alkoholischem Kali einen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ Nor-Bicyklo-Eksantalan.

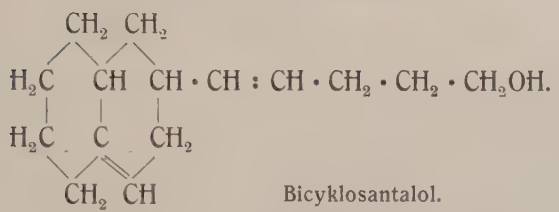
Über die Konstitution des Santalols und seiner Derivate, ob ihnen ein Naphthalinring mit einer Brückenbildung analog dem des Anthracens

oder ob ihnen ein anderes System zugrunde liegt, konnte Semmler noch nichts Bestimmtes sagen.

Semmler diskutiert folgende beiden Formeln für die Santalole



Tricyklosantalol.



Bicyklosantalol.

2. Santalene.

Die ebenfalls von Semmler ausgeführte Untersuchung der Santalene $C_{15}H_{24}$ ergab eine sehr nahe verwandtschaftliche Beziehung der beiden Sesquiterpene α- und β-Santalen zu den beiden Santololen $C_{10}H_{24}O$, da erstere durch Abbau dieselben Resultate lieferte wie letztere.

α-Santalen $C_{15}H_{24}$ lieferte bei der Behandlung mit Ozon in Benzollösung bei Gegenwart von Wasser Tricyklo-Eksantalol $C_{11}H_{16}O$, woraus folgt, daß es ein tricyklischer einfach ungesättigter Kohlenwasserstoff ist.

β-Santalen liefert, in gleicher Weise wie α-Santalen behandelt, einen Aldehyd, der sich über das Oxim und Nitril in die Bicyklo-Eksantalsäure überführen ließ; Semmler schließt daraus auf ein bicyklisches, zweifach ungesättigtes Molekül des β-Santalens.

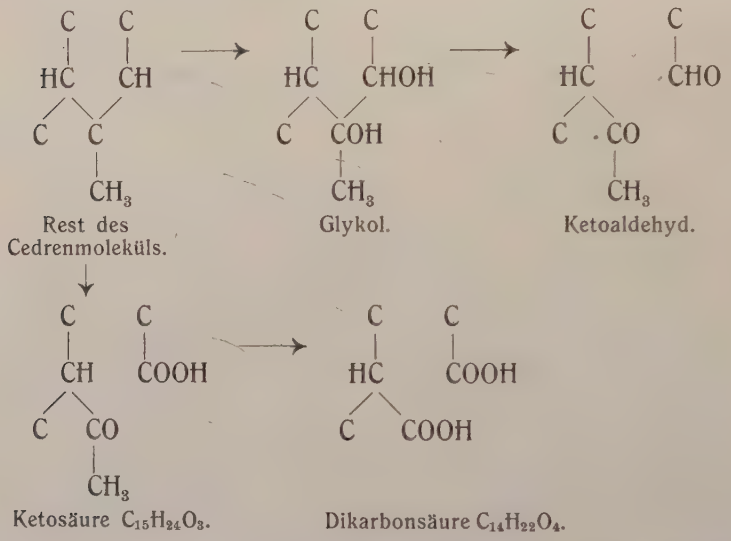
3. Cedren.

Durch Oxydation des Cedrens mit Kaliumpermanganat erhielten Semmler und Hofmann[1]) ein Glykol $C_{15}H_{26}O_2$,

[1]) Berl. Ber. **40**, 3521 (1907).

einen Ketoaldehyd $C_{15}H_{24}O_2$, eine Ketosäure $C_{15}H_{24}O_3$ und eine Dikarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$. Das Glykol soll sich nach Ansicht der Verfasser zum Nachweis des Cedrens gut eignen. Weiter als bis zur Dikarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ sind die genannten Forscher bei ihren Oxydationsversuchen nicht gekommen.

Semmler und Hofmann nahmen auf Grund ihrer Untersuchungen folgende Atomgruppierungen für die Oxydationsprodukte des Cedrens an:



Über die Konstitution des Cedrens äußern sich genannte Forscher dahin, daß es ein tricyklisches System enthält, das in näherer Beziehung zum Anthracen oder Phenanthren steht.

4. Caryophyllen.

Ausführliche Angaben siehe im experimentellen Teil pag. 46.

Eigene Versuche.

A. Über das Caryophyllen der Literatur.

Deussen und Lewinsohn[1]) haben nachgewiesen, daß das Caryophyllen der Literatur nicht einheitlich ist. Es gelang ihnen durch sorgfältiges Fraktionieren eines Rohcaryophyllens (aus Nelkenstielöl) Anteile zu erhalten, die in ihren physikalischen Konstanten Abweichungen zeigten, und sich gegen Nitrosylchlorid und salpetrige Säure verschieden verhielten. Der eine Kohlenwasserstoff mit $\alpha_{D\,20} = -4{,}67^0$ gab 20,8% Nitrosochlorid und 8,2% blaues Nitrosit, der andere hingegen mit $\alpha_{D\,17} = -23{,}57^0$ lieferte ganz geringe Mengen Nitrosochlorid und 0,5% Nitrosit.

Während reines Caryophyllen vermutlich inaktiv ist, enthält das Caryophyllen der Literatur noch einen linksdrehenden Kohlenwasserstoff, vielleicht ist sogar noch ein drittes Isomeres vorhanden, das ein optisches Drehungsvermögen von annäherungsweise $\alpha_D = -20^0$ besitzen dürfte.

Die Annahme eines inaktiven Kohlenwasserstoffs fand eine weitere Bestätigung durch die nähere Untersuchung des Caryophyllennitrosats.

1. Über das Caryophyllennitrosat $C_{15}H_{24}N_2O_4$.

Wallach und Tuttle[2]) stellten 1894 das Caryophyllennitrosat zuerst dar, und zwar nach folgender Methode:

---

[1]) Ann. Chem. **359**, 246 (1908).
[2]) Ann. Chem. **279**, 391 (1894).

10 ccm Caryophyllenfraktion,
9 „ Amylnitrit,
16 „ Eisessig,

werden auf —15° abgekühlt, zu dieser Mischung gibt man ein abgekühltes Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Essigsäure langsam hinzu. Es entsteht hierbei eine grüne Lösung, aus der sich ein weißlicher Niederschlag abscheidet; sobald die Flüssigkeit dunkelgrün geworden ist, wird etwas Alkohol hinzugegeben und nach zweistündigem Stehen abfiltriert.

Schreiner und Kremers[1]) gaben für die Darstellung des Nitrosats folgende Vorschrift an:

5 ccm Caryophyllen,
5 „ Essigsäure,
5 „ Äthylnitrit,

werden gut gekühlt, und zu diesen wird ein abgekühltes Gemisch aus 5 ccm Essigsäure und 5 ccm konzentrierter Salpetersäure langsam unter beständigem Rühren hinzugegeben. Zu dem Reaktionsgemisch fügt man etwas Alkohol hinzu, sammelt den entstandenen Niederschlag nach 2 Stunden auf dem Filter und trocknet ihn auf Ton. Das Nitrosat ist (nach den Angaben von Schreiner und Kremers)

unlöslich in:	wenig löslich in:
Alkohol	Benzol
Äther	Chloroform
Essigsäure	heißer Essigsäure.

Es kristallisiert aus Benzol in feinen durchsichtigen Nadeln und schmilzt bei 148°—149° unter Zersetzung.

Gadamer[2]) und Amenomija fanden den Fp. zu 152°, während Schimmel & Co.[3]) den Fp. des aus Benzol um-

[1]) The Sesquiterpenes a monograph of Oswald Schreiner Milwaukee. Pharmaceutical Review Publishing, p. 72.
[2]) Arch. d. Pharm. **24**, 1, 38 (1903).
[3]) Schimmels Ber. **1**, 80 (1904).

kristallisierten Nitrosats zu 158° angeben und diese Beobachtung wiederholt gefunden haben.

Molekulargewichtsbestimmungen, die von Schreiner und Kremers ausgeführt wurden deuten darauf hin, daß eine Bisnitrosoverbindung vorliegt.

Derivate des Nitrosats.

Wallach[1]) erhielt mit Piperidin ein Piperidocaryophyllennitrolamin vom Fp. 141—143°; Schreiner und Kremers setzten das Nitrosat mit Benzylamin um und erhielten eine Nitrolbenzylaminbase vom Fp. 128°, die also identisch ist mit der niedrigschmelzenden Benzylaminbase des Nitrosochlorids, dem inaktiven α-Caryophyllenbenzylamin.

Kremers, Schreiner und James erhielten beim Erhitzen des Nitrosats mit alkoholischem Kali einen Körper vom Fp. 220—223°. Die Ausbeute beträgt aus 1 g Nitrosat 0,2 g. Es ist noch unentschieden, ob es ein Oxim ist. (Semmler gibt ihm die Formel $C_{15}H_{22}NOH$).

Bei der Darstellung des Nitrosats verfuhr ich nach der oben angegebenen Methode von Schreiner und Kremers, setzte aber zum Reaktionsgemisch bei 5 ccm Caryophyllen als Ausgangsmaterial 10 ccm gut abgekühlten Alkohol, da hierdurch die Abscheidung des Nitrosats leichter von statten ging. Das Nitrosat zeigt in manchen Punkten Ähnlichkeit mit dem α-Caryophyllennitrosochlorid, es scheiden sich aus den Filtraten immer noch wägbare Mengen Nitrosat ab; es besitzt eine schwach grünliche Farbe, die auch durch längeres Waschen mit Alkohol nicht verschwand; erst durch längeres Stehen im Dunkeln oder am Licht nimmt das Präparat eine weiße Farbe an, ohne daß sich jedoch der Fp. dabei verändert. Durch sorgfältiges mehrmaliges Umkristallisieren aus siedendem Benzol gelang es den Fp. im Gegensatz zu allen bisher ge-

[1]) Ann. Chem. **279**, 391 (1894).

fundenen Schmelzpunkten auf 162° festzulegen.[1]) Die Ausbeute war bei Ölen mit verschiedenem Drehungswinkel nicht die gleiche, bei schwach linksdrehenden Anteilen war sie bedeutend höher analog der Ausbeute an α-Nitrosochlorid.[2])

Caryophyllen α —14° d_{15} 0,910 ergab 0,5% Nitrosat Fp. 149°
„ α —8°10′ d_{15} 0,910 „ 4,36% „ Fp. 151°.

Diese Ergebnisse gaben Veranlassung die Nelkenstielölsesquiterpene der fraktionierten Destillation im Vakuum zu unterwerfen, um die verschieden drehenden Fraktionen auf ihre Ausbeute an Nitrosat zu untersuchen.

Die Nelkenstielölsesquiterpene stammten aus der Fabrik ätherischer Öle von Heine & Co., Leipzig und hatten folgende Konstanten:

$\alpha = -8°10' \; d_{15} = 0{,}910$ Sdp., (12 mm Druck) 124°—128°.

Bei der Destillation wurde so verfahren, wie es Lewinsohn in seiner Dissertation (l. c. S. 39, Anmerkung) beschreibt. Nach neunmaligem Fraktionieren gelang es aus 1 kg Öl genügend niedrig drehende Anteile zu erhalten, die, über metallischem Natrium zuletzt destilliert, folgende Fraktionen ergaben[3]) (aus Fraktionen α —5,25° und α —5,06°):

1. Fraktion Sdp. 130°—131° 14,5 mm α —5,35°
2. „ „ 131°—132° 15 „ α —4,56°
3. „ „ 132°—133° 15 „ α —4,45°.

Mit steigendem Siedepunkt nehmen also die Werte von α ab, wie es schon Lewinsohn festlegte. Mit fallendem

---

[1]) Bei den Schmelzpunktsbestimmungen wurde das Röhrchen mit der Substanz erst bei 145° in das Paraffinbad gebracht.

[2]) Ann. Chem. **359**, 247 (1908).

[3]) Bei den letzten Destillationen wurde eine erwähnenswerte Erscheinung beobachtet; als der Kolbenrückstand mit Alkohol versetzt wurde, fiel ein weißer voluminöser Körper aus, der auf Ton abgepreßt bei 94° schmolz (Schmelzpunkt des Caryophyllenalkohols). In Chloroform ist der Körper leicht löslich und fällt auf Zusatz von Alkohol wieder amorph aus. Auf pag. 41 komme ich auf die Zusammensetzung dieses Körpers noch zu sprechen.

Wert von α nahm die Ausbeute an Nitrosochlorid zu. Analog verhielt sich auch die Ausbeute an Nitrosat, wie weiter unten ausgeführt wird.

Aus den verschieden drehenden Fraktionen wurde nun in der oben angegebenen Weise Nitrosat dargestellt.[1]) Hierbei benutzte ich, um eine zu große Wärmetönung zu vermeiden, nie mehr als 5 ccm Caryophyllen. Amylnitrit lieferte im Gegensatz zu Äthylnitrit ca. $2^1/_2$ % weniger Ausbeute, wie die nachfolgende Tabelle ersehen läßt.

Das Äthylnitrit wurde nach der Vorschrift von Wallach[2]) immer frisch dargestellt.

Aus Roh-Caryophyllen	Fraktion	Siedepunkt		α °	Ausbeute an Nitrosat bei Anwendung von		Fp.
		° C.	mm		Äthylnitrit %	Amylnitrit %	
α—14°	1	126	(15)	—16,75	0,6	—	schwankt zwischen 148—154°.
	2	133—134	(18)	—14,77	0,8	—	
	3	132—133	(19)	—10,30	2,2	—	
	4	133	(19)	— 9,32	2,9	—	
	5	129—130	(19)	— 9,12	3,3	—	
α—8° 10′	6	128	(16)	— 8,41	3,8	—	
	7	121	(10)	— 7,30	4,6	—	
	8	122—123	(14,5)	— 6,21	6,9	4,6	
	9	130—131	(14,5)	— 5,15	7,4	5,0	
	10	132—133	(15)	— 4,45	8,0	5,8	

Aus der Tabelle geht hervor, daß, wie oben bereits angeführt wurde, die einzelnen Fraktionen umso höhere Ausbeuten an Nitrosat liefern, je mehr sich der Drehungswinkel dem Werte 0° nähert.

---

[1]) Obwohl die Versuchsbedingungen ab und zu geändert wurden, besonders die Mengenverhältnisse der Agentien, wurden doch keine größeren Ausbeuten erzielt.

[2]) Ann. Chem. **253**, 251 (1889).

Im folgendem sind die Ausbeuten des Nitrosats denen des Nitrosochlorids und Nitrosits, die Lewinsohn aus ungefähr gleichdrehenden Fraktionen erhielt, gegenüberstellt, und diese wurden durch Nachprüfung bestätigt.

	α °	Ausbeuten an		
		Nitrosat %	Nitrosochlorid %	Nitrosit %
1.	—16,75	0,6	2,0	2,1
2.	—14,77	0,8	2,0	6,8
3.	—10,30	2,2	4,4	10,0
4.	—9,32	2,9	4,5	22,0
5.	—9,12	3,3	3,7	19,5
6.	—8,41	3,8	6,0	18,0
7.	—7,30	4,6	11,0	16,4
8.	—6,21	6,9	12,0	15,3
9.	—5,15	7,4	12,2	14,6
10.	—4,45	8,0	20,0	8,2

Diese Zusammenstellung bestätigt durchaus die Deussen-Lewinsohnsche Vermutung, daß das Caryophyllen der Literatur nicht einheitlich ist, sondern zwei resp. drei Kohlenwasserstoffe enthält. Die geringen Ausbeuten an Nitrosat gegenüber denen an Nitrosochlorid sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ein Teil des gebildeten Nitrosats im Reaktionsgemisch gelöst bleibt.

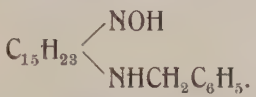
Bei der Darstellung des Nitrosats ist noch folgende Tatsache bemerkenswert:

Die Mutterlaugen des Nitrosats wurden nach mehrwöchentlichem Stehen im Eisschrank mit Wasser mehrere Male gut gewaschen, sie lieferten ein grünes dickes Öl, aus dem mit Wasserdampf sich nur ganz geringe Mengen eines gelben Öles übertreiben ließen, so wie es auch bei dem Nitrosochlorid beobachtet worden ist.

Die Tatsache nun, daß die Ausbeute an Nitrosat ebenso wie die des α-Nitrosochlorids mit fallendem Drehungswinkel zunimmt, ließ vermuten, daß das Nitrosat wie das α-Nitrosochlorid

demselben inaktiven Kohlenwasserstoff zugrunde liegen dürften, das Nitrosat müßte demnach analog dem optischen Verhalten des α-Nitrosochlorids inaktiv sein. Da aber das Nitrosat in den meisten Lösungsmitteln zu wenig löslich ist, um durch seine polarimetrische Bestimmung die Frage zur Entscheidung zu bringen, so wurde es in die leichter lösliche Benzylaminbase übergeführt und diese auf das optische Verhalten geprüft.

2. Nitrolbenzylamin des Nitrosats.



1 Teil Caryophyllennitrosat vom Fp. 162°,
2 Mol. Benzylamin und
5 Teile absoluter Alkohol

werden zusammen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, bis alles Nitrosat in Lösung gegangen ist, es waren dazu ca. 8 Stunden erforderlich. Beim Erkalten kristallisieren feine, weiße Nädelchen aus, die rosettenförmig angeordnet sind; diese werden abgesaugt und mit etwas Wasser und verdünnter Salpetersäure gewaschen, um die Benzylaminsalze zu entfernen. Der Fp. des unreinen Materials liegt bei 122°; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz der Körper bei 126—128°; ein genauer Schmelzpunkt von 128°, wie ihn Schreiner und Kremers angeben, war trotz vielfacher Kristallisationen nicht zu erhalten. Die Base ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton. Schmelzpunkt, Kristallform u. a. m. weisen schon darauf hin, daß dieses Benzylamin identisch ist mit dem inaktiven α-Caryophyllennitrolbenzylamin. Daß sie identisch sind, zeigte die Schmelzpunktsbestimmung eines Gemisches beider Nitrolbenzylamine, das keine Depression ergab. Während jedoch das Caryophyllennitrolbenzylamin aus Nitrosochlorid immer noch schwache Rechtsdrehung zeigte, durch Verunreinigung von rechts-

drehenden β-Caryophyllennitrolbenzylamin und zur Bestimmung der spezifischen Drehung eine Überführung in das Chlorhydrat nötig machte, genügte es, die optische Drehung des Nitrolbenzylamins aus Nitrosat direkt zu bestimmen. Eine 3,5 %ige Lösung in Benzol (oder Chloroform) erwies sich im 20 mm Rohre als völlig inaktiv, ein Beweis, daß das Nitrosat dem inaktiven Kohlenwasserstoff im Caryophyllen zukommt und als inaktives α-Caryophyllennitrosat bezeichnet werden mag. Dieses Resultat ist für die Aufstellung einer Nomenklatur, die beim Caryophyllen dringend nötig ist, von einiger Wichtigkeit. Das Nähere hierüber auf pag. 43.

3. Über das blaue Caryophyllennitrosit.

$C_{15}H_{24}N_2O_3$.

Schreiner und Kremers[1]) erhielten diese Verbindung auf folgende Weise:

gleiche Teile Caryophyllen,
leichtsiedender Petroläther,
gesättigte Natriumnitritlösung,
Eisessig

werden unter beständigem Rühren unter guter Kühlung gemischt. Dieses Reaktionsgemisch wird einige Minuten bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, alsdann zwei Stunden in eine Kältemischung gebracht. Das Nitrosit scheidet sich in langen blauen Nadeln aus, die aus Chloroform umkristallisiert bei 114° unter Zersetzung schmelzen. Lewinsohn[2]) stellte die spezifische Rotation mit Hilfe einer Beckmannschen Spektrallampe im Mittel zu $[\alpha]_{D\,17°} = +162{,}49°$ fest. Schreiner und Kremers hatten $[\alpha]_D = +102{,}95°$ gefunden.

Ich verfuhr bei der Darstellung nach Lewinsohn[2]) indem ich den Kohlenwasserstoff in der $2^1/_2$fachen Menge Petroläther löste. Bei der Kristallisation aus Chloroform ließ ich die

[1]) Pharm. Arch. **2**, 283 (1899). Monographie, p. 73.
[2]) A. Lewinsohn, Inaug.-Diss., Leipzig 1908, p. 63.

Lösung in Alkohol fließen, auf diese Weise erhielt ich ein für meine weiteren Versuche genügend reines Produkt. Fp. 114°.

An Derivaten sind vom blauen Nitrosit folgende bekannt: die von Schreiner und Kremers hergestellte Nitrolbenzylaminbase vom Fp. 167°, die also identisch ist mit dem Nitrolbenzylamin des β-Nitrosochlorids.

Ferner erhielt Kremers durch Belichtung zwei interessante Körper:

in Alkohol belichtet eine α-Verbindung (α-compound),
in Benzol belichtet eine β-Verbindung (β-compound),

die näher von mir untersucht wurden.

Deussen und Lewinsohn gewannen aus dem blauen Nitrosit, je nachdem sie es mit verschiedenen Agentien behandelten (alkoholische Kalilauge, Ligroïn etc.), eine Reihe von Körpern, die in nachfolgender Tabelle (s. nächste S.) übersichtlich zusammengestellt und für die weiteren Untersuchungen von Wichtigkeit sind.

a) Über die durch Einwirkung von alkoholischem Kali entstehenden kristallinischen Verbindungen $C_{15}H_{24}N_2O_3$ und $C_{15}H_{23}NO$.[1])

α) Das weiße Nitrosit. $C_{15}H_{24}N_2O_3$.

Das weiße Caryophyllennitrosit $C_{15}H_{24}N_2O_3$, das durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge und sofortige Neutralisation entsteht, versuchte ich mit Benzoylchlorid in Reaktion zu bringen.

Molekulare Mengen dieses Nitrosits wurden in absolutem Äther gelöst, mit Pyridin versetzt, und die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzugegeben; auch direktes Lösen dieses Körpers in Pyridin und Erwärmen mit Benzoylchlorid lieferte keinen Ester, wohl aber einen bei 162—163° schmelzenden

[1]) A. Lewinsohn, Inaug.-Diss., Leipzig 1908, p. 68.

Verbindungen, dargestellt aus dem blauen Caryophyllennitrosit $C_{15}H_{24}N_2O_3$. $\alpha_D = +162{,}49$.

Reagenz	Entstandener Körper	Fp.	Spezifische Drehung	Kristallform	Lösungsmittel	Molekulargewicht	Bemerkungen
I. Alkoholische Kalilauge:							
a) momentane Einwirkung	$C_{15}H_{24}N_2O_3$ weißes Nitrosit	139—139,5° unter Aufschäumen	+120,0°	aus Petroläther weiße in einander verfilzte Nadeln	löslich in den meisten Lösungsmitteln	280,27	Bromeisessig sofort entfärbt. Brom in Tetrachlorkohlenstoff nach 1—2 Minuten.
b) vierstündige Einwirkung	$C_{15}H_{23}NO$ d-Nitrosocaryophyllen[1]	162 163°	+209,2°	aus Eisessig zolllange flache Säulen	Alkohol, Petroläther, Eisessig	233,0	Brom in Eisessig sofort entfärbt, in Tetrachlorkohlenstoff etwas langsamer, liefert Bromprodukt.
II. Siedendes Ligroin:							
a) in Ligroin unlöslicher Teil	$C_{15}H_{24}N_4O_6$	159° unter Zersetzung	inaktiv	Aceton + Petroläther, äußerst zarte Nädelchen	nur löslich in Aceton, unter Gelbfärbung		Gegen Brom gesättigt, löslich in KOH.
b) in Ligroin löslicher Teil	$C_{15}H_{22}N_2O_4$ Nitrosat	130,5° ohne Zersetzung	+56,91°	Petroläther: Nadeln bisweilen rosettenartig			Bromessig entfärbt. identisch
III. Chromsäureeisessig	$C_{15}H_{22}N_2O_4$ Nitrosat	131 131,5°	+58,846°	Äther + Alkohol lange federartige Kristalle	Alkohol, Petroläther	294,0	Bromeisessig entfärbt.
	Bei der Kristallisation des obigen Körpers in den Mutterlaugen rosettenartige Aggregate, die bei 150° schmelzen, aus Alkohol kristallisiert rechteckige flache Nadeln. 156—157° ohne Zersetzung.						
IV. Siedender Alkohol		130 131° ohne Zersetzung	+61,403°	Heißer Alkohol. Farblose Nadeln.	Benzol, Äther, Eisessig, siedend. Ligroin		

[1]) Bezeichnung nicht zutreffend wie auf pag. 30 gezeigt wird.

Körper, (unrein Fp. 158°) — diese Umsetzung ist nicht der Wirkung des Benzoylchlorids zuzuschreiben, sondern wahrscheinlich der des Pyridins — der auch direkt aus dem blauen Nitrosit erhalten und von mir im Gegensatz zu Lewinsohn als ein Nitrocaryophyllen (vgl. pag. 30) erkannt wurde. Die neue Bezeichnungsweise dieses weißen und blauen Nitrosits ist später auf S. 45 angegeben.

β) **Über das d-Nitrosocaryophyllen.** $C_{15}H_{23}NO$.

Man gewinnt diesen kristallinischen Körper nach den Angaben von Deussen-Lewinsohn[1]) in folgender Weise:

10 g blaues Nitrosit werden in einem Kölbchen mit 30 g Alkohol übergossen und auf 0° abgekühlt. Hierzu läßt man von einer ca. 10%igen Auflösung von KOH in Alkohol tropfenweise zufließen, bis die blauen Nadeln verschwunden sind; aus der gelblichen Flüssigkeit schied sich bald ein flockiger Niederschlag von Kaliumnitrit ab. Nach 4, besser nach 6 Stunden säuert man unter Eiskühlung mit Essigsäure an; es entsteht eine klare Lösung, die beim Verdünnen mit Eiswasser eine milchige Trübung ergab. Beim Ausäthern dieser Lösung erhält man ca. 9 g Rohprodukt, welches aber noch stark mit Öl verunreinigt ist. Nach dem Abpressen auf Ton resultieren 3 g weiße Kristalle. Aus Petroläther kommt der Körper in derben Nadeln heraus vom Fp. 162—163° (ohne Zersetzung). Dieser Körper zeigt große Übereinstimmung in seinem chemischen wie physikalischen Verhalten mit dem Nitrokörper $C_{15}H_{23}NO_2$[2]) aus den Mutterlaugen des β-Nitrosochlorids, wie nachfolgende Gegenüberstellung zeigt:

Nitrokörper $C_{15}H_{23}NO_2$.	d-Nitrosocaryophyllen
Fp. 162,5—163,5°.	$C_{15}H_{23}NO$.
Schmelze erstarrt beim Abkühlen,	Fp. 162—163°.
lange prismatische Nadeln	derbe prismatische Nadeln.
$[\alpha]_D = +217{,}2°$.	$[\alpha]_D = +209{,}2°$.

[1]) l. c.

[2]) A. Lewinsohn, l. c., p. 47.

Da die beiden Körper mit einander gemischt keine Schmelzpunktsdepression zeigten, so unternahm ich es, das d-Nitrosocaryophyllen einer Nachprüfung zu unterziehen. Vor allem suchte ich die Bruttoformel des Körpers durch eine Anzahl genauer C- und H-Analysen sicher zu legen, da, wie bekannt, bei N-haltigen Substanzen leicht zu viel Kohlenstoff gefunden werden kann. Von diesen Analysen sollen nur 3 im folgenden angeführt werden.[1]

I. 0,1191 g Subst.: 0,3108 g CO_2 und 1082 g H_2O.
II. 0,1684 g Subst.: 0,4420 g CO_2 und 1530 g H_2O.
III. 0,2175 g Subst.: 11,3 ccm feuchtes Stickgas bei 750 mm Druck und 20,5°.

	Berechnet für			Gefunden								
				von A. Loesche			von Deussen-Lewinsohn					
	$C_{15}H_{25}NO$	$C_{15}H_{25}NO_2$	$C_{15}H_{23}NO$	I	II	III	I	II	III	IV	V
C	76,59%	71,71%	77,18%	71,17	71,58		76,50	76,56	76,52		
H	10,63%	9,96%	9,94%	10,17	10,16		10,13	10,45	10,27		
N	5,95%	5,57%	6,12%			5,84				6,58	6,65

Im Gegensatz zu Deussen-Lewinsohn fand ich den C-Gehalt um 5% niedriger. Auf Grund meines Analysenmaterials muß ich mich für die Bruttoformel $C_{15}H_{25}NO_2$ entscheiden. Die Bezeichnung d-Nitrosocaryophyllen muß demnach fallen gelassen und dafür die eines Nitrocaryophyllens angenommen werden.

Nicht uninteressant ist das chemische Verhalten dieser sehr beständigen Nitroverbindung. Wenn die betreffenden

[1]) Anm.: Die Bestimmung der spezifischen Drehung lieferte auch einen etwas höheren Wert und liegt dieser dem Nitrokörper bedeutend näher.

s = 0,3092 g p = 1,4064% t = 15°
l (Benzol) = 21,5012 g d = 0,8809 l = 1 dcm
$\alpha = +2,68°$ $[\alpha]_D = +216,3°$.
gefunden von Lewinsohn $[\alpha]_D = +209,2°$.
Nitrokörper aus den Mutterlaugen des β-Nitrosochlorids
$[\alpha]_D = +217,2°$.

Versuche auch negativ ausgefallen sind, so werfen sie dennoch ein Streiflicht auf die Reaktionsfähigkeit bestimmter Sesquiterpenverbindungen.

Metallisches Natrium und Amylalkohol, Jodwasserstoffsäure und roter Phosphor unter Druck, Zinkstaub und Eisessig vermochten den Körper nicht zu reduzieren, er blieb entweder unverändert, oder es entstanden harzige Produkte, die zur weiteren Untersuchung nicht geeignet waren.

Bromeisessig wird momentan entfärbt. Über ein kristallinisches Produkt soll in folgendem berichtet werden.

Anlagerung von Brom an das Nitrocaryophyllen $C_{15}H_{25}NO_2$.

Molekulare Mengen des Nitrokörpers wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und aus einer Bürette die für 2 Atome berechnete Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, langsam unter Eiskühlung hinzugegeben. Es scheidet sich ein gelber Körper aus, der schnell abgesaugt und gut mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen wurde. Aus Alkohol umkristallisiert entstanden rosettenförmig angeordnete Kristalle, die bei 128° unter schwacher Zersetzung schmolzen. Der Körper enthält 2 Atome Brom, wie die Analysen ersehen lassen.

I. 0,0990 g Subst.: 0,0912 g AgBr.
II. 0,0713 g Subst.: 0,0655 g AgBr.

$C_{15}H_{25}NO_2Br_2$: Ber. Br 38,93 % Gef. 39,20 %
$C_{15}H_{23}NO_2Br_2$: Ber. Br 39,12 % Gef. 39,09 %.

Da man diese Verbindung nur in ganz geringen Mengen erhält und außerdem dieselbe noch sehr zersetzlich ist, konnten keine C- und H-Bestimmungen gemacht werden; ich muß es deshalb noch unentschieden lassen, welche von den beiden Formeln auf die Bromverbindung zutrifft.

An dieser Stelle möchte ich darauf hinweisen, daß an das α-Nitrosocaryophyllen auch Brom angelagert wurde, jedoch wurde nur ein Bromatom addiert, während der Nitrokörper 2 At. Brom aufnimmt.

b) Reduktionsversuche.

Wenn man das blaue Nitrosit mit metallischem Natrium und Alkohol, oder mit metallischem Zink und Eisessig in einem Kölbchen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, so geht die blaue Farbe allmählich in eine dunkelgelbe über. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit Eiswasser verdünnt, es entstand eine milchige Trübung, die ausgeäthert ein Öl hinterläßt, das bald Kristalle ansetzt. Diese werden von den öligen Bestandteilen getrennt; aus Alkohol umkristallisiert schmelzen sie bei 158—159° ohne Zersetzung, nach mehrmaligem Umkristallisieren stieg der Fp. auf 162—163°.

Aus Alkohol-Äther kristallisiert er in schönen derben Nadeln. Die Bestimmung der spezifischen Drehung ergab $[\alpha]_D = +\ 218{,}4°$.

Der Schmelzpunkt sowie verschiedene andere Merkmale weisen auf den soeben beschriebenen Nitrokörper hin; da die Mischung beider keine Depression ergab, kann man dieselben wohl als identisch bezeichnen.

Aus diesen Reduktionsversuchen ersieht man, daß aus dem Molekül $C_{15}H_{24}N_2O_3$ nur die NO-Gruppe abgespalten wird, daß aber die NO_2-Gruppe intakt geblieben ist. Diese so stabile Nitroverbindung (vergl. die Ausführungen Seite 31) entsteht also nicht nur durch längere Behandlung mit alkoholischem Kali, sondern auch durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf das blaue Nitrosit.

c) Belichtungsversuche.

Wie schon auf pag. 27 erwähnt, erhielten Schreiner und Kremers durch Belichtung des blauen Nitrosits in Benzol und Alkohol zwei interessante Körper, deren nähere Untersuchung nachfolgend beschrieben ist.

Belichtung in Alkohol.

α-Verbindung (α-compound).[1])

Die beiden Forscher erhielten diese Verbindung auf folgende Weise:

[1]) Pharm. Arch. II, 280 (1899).

„5 g Nitrosit und 20 ccm absoluter Alkohol werden dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die blauen Kristalle lösen sich allmählich in Alkohol zu einer ganz schwach gelb gefärbten Lösung. Erst später entwickeln sich Gasblasen; Kremers nimmt an, daß es nicht Stickstoff ist, sondern ein von den in Alkohol löslichen Oxyden des Stickstoffs. Der Geruch der Lösung erinnert an Spirit. aeth. nitrosi und Aldehyd. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein Öl, welches bald Kristalle ansetzt.

Ausbeute 5% vom angewandten Nitrosit Fp. 113—114°. Der Körper ist löslich in Alkohol und Benzol. Er dreht die Polarisationsebene in Benzollösung einige Minuten nach rechts. Der α-Körper ist daher schwach rechtsdrehend oder gar inaktiv."

Bei diesem Belichtungsversuche wurden statt 5 g Nitrosit 2,5 g angewandt und dieselben in einer Waschflasche mit 20 ccm Alkohol übergossen. Während der Belichtung wurde ein regelmäßiger Kohlensäurestrom durch das Gemisch geschickt, der den Zweck hatte, erstens die Stickoxyde möglichst zu entfernen, zweitens die Reaktionsflüssigkeit in kontinuierlicher schwacher Bewegung zu erhalten. Das Gefäß darf nicht den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt werden, da die Umsetzung in der Wärme zu schnell von statten geht und dadurch die Ausbeute an Kristallen stark herabgemindert wird. In den Sommermonaten gelang es trotz zweckmäßiger Kühlung den Körper nur in ganz geringer Ausbeute zu erhalten, am geeignetsten für die Darstellung sind die kalten Tage im Dezember—Februar.

Nachdem sich alles Nitrosit in Alkohol gelöst hat und die Lösung eine schwach gelbliche Farbe angenommen hat, wird das Reaktionsgemisch in einer geräumigen Schale zur Kristallisation in der Kälte beiseite gestellt. Nach ca. 12 Stunden scheiden sich aus dem gelbgefärbten Öl Kristalle ab; diese werden vom Öl getrennt und auf Ton getrocknet; sie zeigen einen Fp. (wie auch Schreiner und Kremers angeben) von 113—114° (ohne Zersetzung); die Schmelze war von schwach grünlicher Farbe.

Im Polarisationsrohr ergab der Körper in Benzollösung eine schwache Rechtsdrehung. Durch fraktionierte Kristallisation aus heißem Ligroin gelang es den Körper in zwei Bestandteile zu zerlegen: in eine Verbindung vom Fp. 128° (unrein) und in eine Verbindung vom Fp. 106° (unrein).

Der Körper vom Fp. 128° wurde mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert, er bildet Nadeln, die oft rosettenförmig angeordnet sind und einen Fp. 131—132° besitzen; die geschmolzene Substanz erstarrt sofort beim Abkühlen; sie ist löslich in Benzol, Äther, Alkohol, Eisessig und in siedendem Ligroin.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

I. 0,1257 g Subst.: 10,6 ccm feuchtes Stickgas (16,5°, 746 mm).
II. 0,1730 g Subst.: 0,3894 g CO_2; 0,1200 g H_2O.
III. 0,1072 g Subst.: 0,2390 g CO_2; 0,0753 g H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{15}H_{24}N_2O_4$	$C_{15}H_{22}N_2O_4$	I.	II.	III.
C 60,75%	61,23%	—	61,39%	60,81%
H 8,17%	7,48%	—	7,76%	7,86%
N 9,47%	9,52%	9,57%	—	—

Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{15}H_{22}N_2O_4$, also auf ein Nitrosat.

Da Bromeisessig sofort entfärbt wird, müssen ungesättigte Valenzen existieren.

Die spezifische Drehung ergab:

s = 0,1372 g p = 0,5669% t = 18°
l (Benzol) = 24,2026 g d = 0,8787 l = 2 dcm
$\alpha = +0{,}57°$ $[\alpha]_D = +57{,}22°$.

Der Körper ist also rechtsdrehend.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Körpers deuten auf Verbindungen hin, die auch aus dem blauen Nitrosit erhalten wurden[1]) und die nochmals tabellarisch zusammengestellt sind.

---

[1]) Siehe Tabelle auf p. 28 dieser Abhandung.

1. Nitrosat $C_{15}H_{22}N_2O_4$ (Nitrosit + Ligroin) Fp. 130,5°
$[\alpha]_D$ (Benzol) = +56,91°.
2. „ „ (Nitrosit + CrO_3-Eisessig) Fp. 131—131,5°
$[\alpha]_D$ (Benzol) = +58,846°.
3. „ „ (Nitrosit + siedend. Alkohol) Fp. 130—131,5°
$[\alpha]_D$ (Benzol) = +61,403°.
4. „ „ (Nitrosit, Belichtung in Alkohol) Fp. 131—132°
$[\alpha]_D$ (Benzol) = +57,22°.

Die Werte von α_D stimmen hinlänglich genug überein.

Es war festgestellt worden, daß die unter 1 und 2 genannten Verbindungen sicher identisch sind, ob es auch die unter 3 genannte ist, war wegen geringen Materials noch nicht zu entscheiden; deshalb wurde diese Verbindung nach Angaben von Lewinsohn[1]) durch Einwirkung von siedendem Alkohol auf das blaue Nitrosit hergestellt.

Da die beiden Körper Belichtungsprodukt, und Reduktionsprodukt von siedendem Alkohol auf Nitrosit gemischt keine Schmelzpunktsdepression ergaben, kann man sie wohl als identisch ansehen; da nun für die Verbindung aus blauem Nitrosit und siedendem Alkohol noch keine Bruttoformel des Materialmangels festgelegt werden konnte, so kann auf Grund dieser Untersuchungen für sie die Formel $C_{15}H_{22}N_2O_4$ angenommen werden.

Dieses Nitrosat soll zur Unterscheidung von dem auf Seite 19 erwähnten inaktiven α-Caryophyllennitrosat als rechtsdrehendes β-Caryophyllennitrosat bezeichnet werden.

Daß man übrigens bei der Einwirkung von siedendem Alkohol auf das blaue Nitrosit wenig Kristalle (2%) und viel Öl erhält, ist nach obigem Gesagten verständlich, da Wärme die Ausbeute an Kristallen stark herabmindert.

Durch fraktionierte Kristallisation des Rohbelichtungsproduktes vom Fp. 113—114° konnte ein zweiter Körper vom Fp. 106° (unrein) in ganz geringen Mengen isoliert werden, der aus Alkohol in Täfelchen kristallisiert und bei 96° schmilzt,

[1]) A. Lewinsohn, loc. cit.

aber wegen Substanzmangel nicht näher untersucht wurde; er scheint optisch inaktiv zu sein, wie eine orientierende polarimetrische Bestimmung in Benzol ergab.

Das Öl, das neben den Kristallen in geringer Ausbeute erhalten war, wurde mit Wasserdampf destilliert, getrocknet und fraktioniert, es lieferte mit NOCl ein bei 116° schmelzendes Nitrosochlorid, das nicht näher untersucht wurde.

Belichtung in Benzol.

β-Verbindung (β-compound).

Diese Verbindung wurde von Schreiner und Kremers in folgender Weise erhalten[1]): Sie setzten eine Lösung von blauem Nitrosit in Benzol dem Sonnenlicht aus, die Entfärbung geht schnell von statten, es scheidet sich zu 12% ein weißer voluminöser Körper aus, der bei 146—148° schmilzt. Bei dieser Temperatur zersetzt er sich ähnlich wie die Muttersubstanz unter Entwickelung eines Gases. Unlöslich oder sehr gering löslich ist der Körper in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Löslich ist er in Essigäther; aus diesem kommt er jedoch nicht kristallinisch heraus.

Diese Verbindung reagiert mit Benzoylchlorid und Benzylamin, gibt aber auch keine kristallinischen Produkte.

Kremers untersuchte weiter die Wirkung von farbigem Licht auf Lösungen des blauen Nitrosits in Benzol und fand, daß die roten Strahlen am wirksamsten waren.

Zwecks Darstellung der sogenannten β-Verbindung wurden 5 g Nitrosit in 10 g Benzol gelöst und der Belichtungsversuch in der Weise angestellt, wie er bei der α-Verbindung angegeben wurde; auch bei diesem Versuch wurde die Belichtung im direkten Sonnenlicht vermieden, da sonst die Reaktion zu schnell von statten geht, und die Ausbeute an festem Produkt bedeutend geringer ist; es waren für die Belichtung gewöhnlich 2—3 Tage erforderlich.

---

[1]) Monographie, p. 74.

Der ausgeschiedene Körper wurde mit Benzol gewaschen und auf Ton getrocknet. Die weitere Reinigung war, da die Verbindung in den meisten Solventien unlöslich ist, sehr schwierig und mit Substanzverlust verbunden; er wurde in Aceton gelöst und mit einem Überschuß von leichtsiedendem Petroläther gefällt, man erhält den Körper auf diese Weise in Form feiner seidenartiger Nädelchen, die bei 158—159° unter heftiger Zersetzung schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

I. 0,0968 g Subst.: 13,0 ccm feuchtes Stickgas (14,5°, 756 mm.)
II. 0,1255 g Subst.: 0,2321 g CO_2, 0,0710 g H_2O.

	$C_{15}H_{24}N_4O_6$	$C_{15}H_{23}N_3O_7$	I.	II.
C	50,51%	50,42%	—	50,44%
H	6,79%	6,17%	—	6,33%
N	15,76%	11,77%	15,63%	—

Die Resultate entsprechen am besten der Formel $C_{15}H_{24}N_4O_6$.

Gegen Brom verhält sich der Körper gesättigt, auch ist er optisch inaktiv.

Zusammensetzung, Schmelzpunkt, die optische Inaktivität u. a. m. ließen es als sicher erscheinen, daß der Körper mit einem in der Tabelle auf pag. 28 mit aufgeführten Körper $C_{15}H_{24}N_4O_6$ identisch ist, der durch Einwirkung von siedendem Ligroin auf das blaue Nitrosit (neben einem zweiten kristallinischen Körper vom Fp. 130,5°) erhalten wurde.[1]) Ein Gemisch beider Verbindungen gab keine Depression; man kann sie deshalb wohl als identisch ansehen.

d) Über das Nitrolbenzylamin aus dem blauen Nitrosit.

Während das Caryophyllennitrosat mit Benzylamin eine Nitrolbenzylaminbase vom Fp. 128° liefert, erhält man bei der Umsetzung des blauen Nitrosits nach Schreiner und

[1]) A. Lewinsohn, l. c. p. 71.

Kremers mit Benzylamin ein Nitrolbenzylamin vom Fp. 167°; zur Orientierung wurde letzteres einer Nachprüfung unterzogen.

5 g blaues Nitrosit,
4 g Benzylamin
40 g Alkohol

wurden am Rückflußkühler gekocht, die blaue Farbe geht bald in gelb über, und ist dieser Punkt ein sicheres Zeichen der Umsetzung. Die Lösung scheidet beim Erkalten federartig angeordnete Kriställchen aus, die mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert einen Fp. von 167° ergaben; aus Chloroform-Alkohol kristallisiert schmilzt das Präparat bei 172—173°.

Der Körper ist stark rechtsdrehend. Nach Schreiner und Kremers ist dieser identisch mit der einen Nitrolbenzylaminbase des Rohnitrosochlorids, die bei 167°, umkristallisiert bei 172—173° schmilzt, also identisch mit dem β-Caryophyllennitrolbenzylamin.

Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß das blaue Nitrosit dem aktiven, nicht dem inaktiven, Kohlenwasserstoff im Caryophyllen zukommt, ein weiterer wichtiger Punkt für die Nomenklatur.

4. Einwirkung von Säuren auf Caryophyllen.

In der Terpenreihe ist die Einwirkung von anorganischen und organischen Säuren auf Kohlenwasserstoffe und Derivate derselben verschiedentlich studiert worden, und hat zu Ergebnissen geführt, die angebracht erscheinen ließen, solche Versuche auf Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und insbesondere auf „Caryophyllen“ auszudehnen. An Säuren wurden angewandt: Schwefelsäure, Salzsäure,[1]) Salpetersäure und Essigsäure.

Zu 25 g Caryophyllen $\alpha = -8°10'$, Siedep. 124—128° (12 mm) (Heine & Co.) wurden 100 g der betreffenden Säure von ca. 5% igem Gehalt in wässriger Lösung gegeben; dieses Gemisch wurde ca. 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Bei Anwendung von Salzsäure entstanden in geringer Menge chlorhaltige Produkte.

gut durchgeschüttelt. Nachdem mit Natriumbikarbonat neutralisiert war, wurde mit Wasserdampf destilliert, das Öl abgehoben und getrocknet und dann im Vakuum fraktioniert; die physikalischen Konstanten blieben die gleichen wie die des Ausgangsmaterials. Dieselben Agentien in der Wärme bei 100° angewandt führten auch zu keinem Resultat.

Wie schon Wallach[1]) fand, liefert die Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure neben öligen Anteilen den Caryophyllenalkohol, der von ihm untersucht und durch mehrere Derivate charakterisiert wurde. Das bei der Caryophyllenalkoholdarstellung sich bildende Öl ließ er aber unberücksichtigt; dasselbe ist von mir untersucht worden, und es gelang aus ihm ein tricyklisches Sesquiterpen zu isolieren.

Tricyklischer Sesquiterpenkohlenwasserstoff aus dem Vorlauf bei der Caryophyllenalkoholdarstellung.

Der Caryophyllenalkohol wurde nach der Vorschrift von Wallach und Walker dargestellt.

1000 g Essigsäure,
20 g Schwefelsäure,
40 g Wasser und Caryophyllen (α — 8° 10′)

und zwar so viel, als sich Kohlenwasserstoff in dem Säuregemisch löste, werden ca. 12 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, dann wird mit Wasserdampf destilliert. Zuerst gehen Essigsäure und ein leichtflüchtiges Öl (der Alkoholvorlauf) über, später ein weniger flüchtiges Öl, der Caryophyllenalkohol, der in der Vorlage zu einer kristallinischen Masse erstarrt.[2])

---

[1]) Ann. Chem. **271**, 288 (1892).

[2]) Anm.: Die Ausbeute an Caryophyllenalkohol konnte ich auf folgende Weise noch erhöhen. Wallach schreibt vor: „man destilliert so lange mit Wasserdampf, als noch ein Öl übergeht, das in der Vorlage erstarrt;“ die Harzrückstände der Wasserdampfdestillation schien er nicht beachtet zu haben. Trennt man dieselben vom Wasser und bringt sie in Kristallisierschalen, so scheidet sich noch Caryophyllenalkohol ab, der von den harzigen Anteilen durch Sublimation getrennt werden konnte.

Das Öl, das bei der Wasserdampfdestillation neben Essigsäure zuerst übergeht, wurde nochmals mit Wasserdampf destilliert, gut getrocknet und im Vakuum destilliert. Die optische Drehung des Destillates betrug — 34,25°, die Linksdrehung war also gegenüber der des Ausgangsmaterials erheblich gestiegen, wobei zu beachten ist, daß der Caryophyllenalkohol optisch inaktiv ist. Im Fraktionskolben blieb noch ein beträchtlicher halbflüssiger Harzrückstand, der noch Caryophyllenalkohol in der Kälte ausschied.

Das Destillat (α — 34,25°) wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, und lieferte folgende Fraktionen:

I. Fraktion 156—157° (48 mm) $\alpha = -26{,}50°$
II. „ 158—160° (48 „) $\alpha = -29{,}50°$
III. „ 160—172° (48 „) $\alpha = -33{,}40°$
IV. „ 172—182° (48 „) $\alpha = -33{,}75°$.

Die Elementaranalyse vorstehender Fraktionen lieferte folgende Daten:

I. Fraktion 0,2088 g Öl: 0,6612 g CO_2 0,2235 g H_2O
II. „ 0,1595 g Öl: 0,5037 g CO_2 0,1784 g H_2O
III. „ 0,1888 g Öl: 0,5932 g CO_2 0,1962 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:		Gefunden: I. Frakt.	II. Frakt.	III. Frakt.
C	88,15%	86,36%	86,12%	85,69%.
H	11,85%	12,26%	12,17%	11,63%.

Danach enthielten die einzelnen Fraktionen noch sauerstoffhaltige Anteile, die wohl von einem geringen Gehalt an Caryophyllenalkohol herrührten; die erste und zweite Fraktion wurde zusammen nochmals über metallischem Natrium destilliert, es ging im wesentlichen zwischen 126—127° (24 mm) ein farbloses Öl über, das analysiert wurde.

I. 0,1863 g Öl: 0,6018 g CO_2 0,1995 g H_2O
II. 0,1049 g Öl: 0,3380 g CO_2 0,1108 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$		I.	II.
C	88,15%	88,10%	87,87%
H	11,85%	11,84%	11,73%.

Die Daten stimmen sehr gut auf die Formel $C_{15}H_{24}$.

Die physikalischen Konstanten des Öls sind folgende:

Siedepunkt 126—127° (24 mm)

$d_{19} = 0{,}92270$

$\alpha_{20} = -24{,}03$

$n_{D_{20}} = 1{,}49533.$

Mol.-Refr. 64,51. Ber. für $C_{15}H_{24}$ F 64,45.

Das Sesquiterpen scheint der Molekularrefraktion nach dem tricyklischen System anzugehören.

Mit N_2O_3 und NOCl reagierte der Kohlenwasserstoff nur unter Bildung prächtig blauer Farben, kristallinische Produkte konnten nicht erhalten werden.

Die nachfolgende Gegenüberstellung mit den bis zum heutigen Tage in der Sesquiterpenreihe bekannten tricyklischen Kohlenwasserstoffen zeigt, daß das Sesquiterpen aus dem Vorlauf bei der Caryophyllenalkoholdarstellung wohl kaum mit einem von ihnen identisch ist.

Cedren	Sdp. 261—262°	d = 0,9359	gef. M.-R.	64,13	Berechn. Mol.-Refr. F³ = 64,45.
Cloven	„ 261—263°	d = 0,930	„ „	64,77	
Patschulen	„ 254—256°	d = 0,939	„ „	64,02	
Sesquiterpen aus den Mutterlaugen der Nitrosochloride .	„ 132—134° (17 mm)	d = 0,93102	„ „	64,59	
α-Santalen	„ 118—120° (9 mm)	d = 0,8984	„ „	65,80	
Sesquiterpen aus dem Alkoholvorlauf .	„ 126—127° (24 mm)	α = 0,92270	„ „	64,51	

Bemerkenswert und auffallend ist der niedrige Siedepunkt des neuen tricyklischen Kohlenwasserstoffs.

5. Über einen neuen Bestandteil der Nelkenstielsesquiterpene.

Im Nelkenstielöl, welches bekanntlich in seiner Zusammensetzung dem Nelkenöl sehr ähnlich ist, wurden außer Caryo-

phyllen und Eugenol geringe Mengen Methylalkohol, Furfurol und Methylamylketon gefunden.[1])

Wie schon an anderer Stelle (pag. 22) kurz erwähnt, hinterlassen die Sesquiterpene, vom Eugenol befreit, im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen, einen braunen dickflüssigen Rückstand. Versetzt man diesen mit Alkohol, so fällt ein feiner weißer voluminöser Körper aus, der in Chloroform leicht löslich ist und auf Zusatz von Alkohol wieder ausfällt. Zwischen den Fingern erweicht fühlt er sich harzig und klebrig an; er ist löslich in Chloroform und Benzol. Mit konz. H_2SO_4 und Eisessig gibt er keine Farbenreaktion.

Durch mehrfaches Auflösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol gelang es den Körper rein weiß zu erhalten; der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 146—148°, manchmal gelang es trotz mehrfacher Behandlung mit Chloroform und Alkohol den Körper nur bis zum Schmelzpunkt 142° zu bringen. Die Reinigung war mit großem Substanzverlust verbunden. Im Vakuum bei 2 mm Druck siedet er unter Zersetzung oberhalb von 200°.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

I. 0,1127 g Subst.: 0,3485 g CO_2 0,1029 g H_2O
II. 0,1209 g Subst.: 0,3758 g CO_2 0,1133 g H_2O.

Ber. für $C_{21}H_{30}O$:	Gef.: I.	II.
C 84,56%	84,34%	84,75%
H 10,07%	10,22%	10,47%.

Die erhaltenen Werte stimmen auf die Formel $C_{21}H_{30}O$.

Molekulargewichtsbestimmung (Gefriermethode)
Benzol K = 51
(angewandte Menge = 18,1596 g).

0,0876 g gaben $\Delta = 0{,}017°$ entspr. 1447 Mol.-Gew.
0,2186 g gaben $\Delta = 0{,}040°$ entspr. 1535 Mol.-Gew.
Berechnet für $C_{21}H_{30}O$: Mol.-Gew. = 298.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. **56**, 144 (1897).

Dem Körper kommt in Benzol die Formel $(C_{21}H_{30}O)_5$ zu. Diese Verbindung konnte aus Nelkenstielsesquiterpenen von Schimmel & Co. und Heine & Co. erhalten werden; bei den ersteren nur in geringen Mengen, wahrscheinlich deshalb, weil das Öl, wie mir von der Firma mitgeteilt wurde, sehr gut ausfraktioniert war. Verhältnismäßig viel von diesem Körper erhielt ich aus einem mir von der Firma Heine & Co. gütigst zur Verfügung gestellten Rückstand von der Nelkenstielöldestillation, er zeigte folgende physikalische Konstanten:

Siedepunkt 105° (3 mm) $d_{15} = 0{,}957$ $\alpha_{100} = -5°\ 50'$.

Aus einem andern mir ebenfalls von der Firma Heine & Co. zur Verfügung gestellten Rückstand der Caryophyllendestillation konnte ungefähr der Prozentgehalt festgestellt werden. Der Rückstand stammte von $4\,^1/_2$ kg Nelkenstielsesquiterpen, welches den Sommer über im Keller gestanden hatte, und betrug 36,5 g. In diesem Rückstand wurden 3,47 g von diesem neuen Körper gefunden, also auf 4,5 kg berechnet ca. 0,08%; man kann aber den Gehalt zu 0,1% annehmen, da der Körper, wie nachgewiesen wurde, in geringen Mengen mit den „Sesquiterpenen" übergeht.

Ob dieser amorphe Körper in irgend welchem genetischen Zusammenhange steht mit dem in den Blütenknospen der Gewürznelken entdeckten Caryophyllin von der Formel $C_{40}H_{64}O_4$ muß unentschieden bleiben.

Gleichzeitig möchte ich noch darauf hinweisen, daß Sack und Tollens[1]) im Bresk von Borneo einen ähnlichen amorphen Körper vom Schmelzpunkt 125° und der Formel $C_{21}H_{32}O$ fanden, der sich von diesem Körper nur durch ein Plus von 2 H unterscheidet.

6. Nomenklatur des „Caryophyllens".

Auf Grund vorliegender Untersuchungen ist es angebracht für die Caryophyllensesquiterpene und einige ihrer Derivate

[1]) Berl. Ber. **37**, 4114 (1904).

eine passende Bezeichnung einzuführen. Es sei hierbei besonders darauf hingewiesen, daß ein jüngst erschienenes Buch über Terpene und Kampferarten von K. Bartelt (Heidelberg 1908 bei C. Winter)[1]) Angaben über Caryophyllen und seine Verbindungen enthält, die zu Irrtümern Veranlassung geben können, und die nach den neueren und neuesten Untersuchungen in einzelnen Punkten durchaus unzutreffend sind.

Zum Nachweis von Caryophyllen in ätherischen Ölen sind folgende Derivate benutzt worden:

Caryophyllenalkohol,
Caryophyllennitrosochlorid,
Caryophyllennitrosat

und nur in einem Falle das blaue Nitrosit (im Öl von Piper nigrum, Schreiner und Kremers).[2])

Das Nitrosochlorid ist, wie schon erwähnt, ein Gemisch von drei kristallinischen Verbindungen, von denen die eine, das α-Nitrosochlorid, zu 80% im Rohnitrosochlorid enthalten ist. Mit Benzylamin umgesetzt gibt das α-Nitrosochlorid ein Nitrolamin vom Fp. 128° völlig inaktiv, dem β-Nitrosochlorid entspricht ein Amin vom Fp. 172—173° (von Schreiner und Kremers zu 167° gefunden), es wurde β-Nitrolamin genannt. Die Bezeichnungsweise ist mithin eine der früheren von Schreiner und Kremers eingeführten entgegengesetzte.

Das α-Nitrosochlorid ist inaktiv, ebenso das Nitrosat, das Nitrosit dagegen aktiv. Das α-Nitrosochlorid und ebenfalls das Nitrosat gehören ohne Zweifel einem und demselben Kohlenwasserstoff an, der optisch inaktiv ist, das Nitrosit dagegen einem Kohlenwasserstoff, der aktiv ist. Alle Derivate wurden bisher als Derivate eines und desselben Caryophyllens bezeichnet. Die Bezeichnung kann auf Grund der bisherigen Untersuchungen kürzer gefaßt werden, und zwar so, daß das

[1]) Die neuesten Untersuchungen E. Deussens (Ann. Chem. **356**, 1 [1908]) waren während der Drucklegung seines Werkes, das übrigens in der zweiten Hälfte des Jahres 1908 erst im Buchhandel erschien, veröffentlicht, wie Verfasser selbst anmerkungsweise angibt.

[2]) Pharm. Arch. **4**, 61 (1901).

Caryophyllen, das dem α-Nitrosochlorid und dem Nitrosat zugrunde liegt, α-Caryophyllen genannt wird. Da weiter in den Nelkenölsesquiterpenen außer dem schon erwähnten schwach nach links (vermutlich $\alpha = -8^0$ ca.) drehenden Kohlenwasserstoff noch ein dritter enthalten ist, der niedriger siedet und eine Linksdrehung von $\alpha = -22^0$ (annäherungsweise) aufweist, so scheint es angebracht den schwächer drehenden Kohlenwasserstoff als β- und den stärker drehenden als γ-Caryophyllen zu bezeichnen.

Auf Grund des bis jetzt gegebenen experimentellen Materials hat bei den Derivaten des α- und β-Caryophyllens folgende Bezeichnungsweise Platz zu greifen:

Für das inaktive Caryophyllennitrosochlorid Fp. 177°: α-Caryophyllennitrosochlorid.[1])

Für das Schreiner-Kremers'sche inaktive β-Caryophyllennitrolbenzylamin Fp. 128°: α-Caryophyllennitrolbenzylamin Fp. 128°.[1])

Für das aktive Caryophyllennitrosochlorid Fp. 159°: β-Caryophyllennitrosochlorid.[1])

Für das Schreiner-Kremers'sche aktive α-Caryophyllennitrolbenzylamin Fp. 167°: β-Caryophyllennitrolbenzylamin Fp. 172—173°.[1])

Für das aktive blaue Caryophyllennitrosit Fp. 115°: β-Caryophyllennitrosit.

Für das aktive weiße Caryophyllennitrosit Fp. 139°: β-Caryophyllenisonitrosit.

Für das inaktive Caryophyllennitrosat Fp. 162°: α-Caryophyllennitrosat.

Für das aktive Caryophyllennitrosat Fp. 131—132°: β-Caryophyllennitrosat.

---

[1]) Diese Namen sind bereits von Deussen-Lewinsohn eingeführt worden.

B. Über den Abbau von „Caryophyllen".[1])

Die Oxydationsversuche haben beim Caryophyllen bisher zu keinem Resultat geführt, trotzdem das Copaivabalsamöl (Maracaibo und Parabalsam), das ja ebenfalls Caryophyllen enthält, schon frühzeitig und von verschiedenen Forschern der Oxydation unterworfen wurde.[2])

Die älteren Arbeiten von Blanchet,[3]) Souberain und Capitaine,[4]) und ihnen reihen sich später die Untersuchungen von Posselt[5]) und Strauss[6]) an, beschäftigten sich ausschließlich mit den Produkten, welche durch Oxydation des zwischen 250° und 260° siedenden „Terpens" des Copaivabalsamöls mit Salpetersäure gebildet werden. Diesen Versuchen zufolge wird dasselbe von Salpetersäure (spez. Gew. 1,32) bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert; beim Erhitzen dagegen tritt Reaktion ein, und es bildet sich neben braunen, amorphen, harzartigen Massen, eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure, allerdings in so geringer Menge, daß nicht einmal die Zusammensetzung durch die Elementaranalyse ermittelt werden konnte.

---

[1]) Wie auf pag. 19 dieser Abhandlung mitgeteilt wurde, besteht das Caryophyllen aus 2 bezw. 3 isomeren Kohlenwasserstoffen; welchem der Kohlenwasserstoffe die vorliegenden Abbauprodukte zukommen, müssen erst weitere Untersuchungen ergeben, daher ist das Wort „Caryophyllen" in Anführungszeichen gesetzt worden.

[2]) Ann. Chem. **242,** 189 (1887).

[3]) Ann. Chem. **7,** 156.

[4]) Ann. Chem. **34,** 321 (1840).

[5]) Ann. Chem. **69,** 67 (1849).

[6]) Ann. Chem. **148,** 148 (1868).

Später sind die Versuche von R. Brix[1]) mit den Terpenen (bezw. Sesquiterpenen) des Maracaibobalsams wieder aufgenommen worden; aber sie verliefen ebenso resultatlos wie die vorhergehenden. Brix untersuchte nun auch das Verhalten dieses Sesquiterpens (Siedepunkt 250°—260°) gegen Kaliumdichromat, Schwefelsäure und Wasser und erhielt als einzige Produkte Essigsäure, und nur sehr geringe Mengen einer festen Säure, die sich nach passender Reinigung als Terephthalsäure erwies, ohne jedoch letztere durch Elementaranalyse festgelegt zu haben.

Oxydationsversuche sind über das Copaivabalsamöl außerdem noch von Fr. Grünling in seiner im Jahre 1879 als Dissertation in Straßburg erschienenen Arbeit „Beiträge zur Kenntnis der Terpene" mitgeteilt worden; dieselben haben ihn zu kristallinischen Säuren vom Fp. 207° und 170° sowie zu einer indifferenten Verbindung geführt, von denen allerdings keine näher durchforscht ist; möglicherweise ist seine durch Oxydation des bei 258° siedenden Sesquiterpens des Paracopaivabalsamöls erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 136° mit der von S. Levy und P. Engländer[2]) gefundenen Dimethylbernsteinsäure (Smp. 140°) identisch.

Beckett und Wright[3]) erhielten bei der Oxydation des Caryophyllens aus Nelkenöl mit Salpetersäure weder Toluyl- noch Terephthalsäure.

Salpetersäure und Chromsäure als Oxydationsmittel dürften bei den Sesquiterpenen kaum zu Ergebnissen führen, die für Konstitutionsbestimmungen geeignet wären. An Stelle dieser sauren Agentien benutzte E. Deussen[4]) Kaliumpermanganat in wässriger neutraler Lösung. Es gelang ihm bei der Oxydation von „Caryophyllen" ($\alpha = -14°$) aus Nelkenstielöl, neben Oxalsäure ein kristallinisches Oxydationsprodukt $C_{15}H_{22}O_4$ zu isolieren, das von mir noch näher studiert wurde.

---

[1]) Monatsh. d. Chemie 1881, **2,** 511.
[2]) Ann. Chem. **242,** 189 (1887).
[3]) Journ. chem. Soc. III, **29,** 6.
[4]) Ann. Chem. **359,** 258.

I. Oxydation des „Caryophyllens“ in wässriger Lösung.

1. Über das optisch aktive Caryophyllenglykol $C_{15}H_{22}O_4$.

Das „Caryophyllen“, welches ich zur Oxydation verwandte, stammte aus den Fabriken von Schimmel & Co. und Heine & Co. und hatte folgende physikalische Daten:

Sendung Heine & Co. $\alpha_{(100\ mm)} = -14{,}00^0$ d = 0,910,
Siedepunkt (12 mm) 123—127°.

Sendung Schimmel & Co.[1]) $\alpha_{(100\ mm)} = -8{,}55^0$ d = 0,9064;
Siedepunkt (12 mm) 259—261°.

Es wurde nach den Angaben von E. Deussen[2]) mit stark verdünnter wässriger Kaliumpermanganatlösung bei 0° oxydiert, wobei für die bequemere und schnellere Darstellung des Glykols einige Änderungen getroffen wurden.

Bei der Oxydation von größeren Mengen Caryophyllen (es wurden bis zu 100 g Caryophyllen auf einmal oxydiert, wozu gewöhnlich 4 Tage nötig waren) verfährt man zweckmäßig so: Nachdem alles Permanganat eingetragen ist, wird der Manganschlamm abgesaugt, mit heißem Wasser gut gewaschen, die Filtrate werden unter ständigem Einleiten von Kohlensäure etwas eingedampft und zur Kristallisation beiseite gestellt. Das Oxydationsprodukt scheidet sich im Verlaufe von einigen Tagen in großen Blättchen neben Oxalsäure[3]) und Kalium-

---

[1]) Diese war nach Angabe der Firma ein besonders gut ausfraktioniertes Caryophyllen.

[2]) loc. cit.

[3]) In dem Rückstand wurde Oxalsäure auf folgende Weise nachgewiesen: Die Mutterlauge wurde mit wenig Essigsäure versetzt, und dann die Oxalsäure in der Siedehitze mit salpetersaurem Silber gefällt. Der Niederschlag wurde in Wasser suspendiert, und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Silber gefällt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde eingedampft; es kristallisierten nach dem Erkalten lange weiße Nadeln aus, die mehrere Male aus Wasser umkristallisiert bei 101° schmolzen, auch eine Mischung dieses Präparates mit reiner Oxalsäure lieferte keine Schmelzpunktserniedrigung. Die wässrige Lösung gab mit wenig Essigsäure und Calciumchlorid einen weißen Niederschlag, der in Salzsäure löslich war.

karbonat aus; man kommt so bedeutend schneller zum Ziel und auch die Ausbeute an reinem Material ist etwas höher.

Man trennt nun die ausgeschiedenen Blättchen durch Absaugen von der braunen Mutterlauge. Die Kristalle werden nach dem Trocknen mit viel Ligroin ausgekocht. Das Oxydationsprodukt geht in Lösung und kristallisiert nach dem Erkalten entweder in dünnen Blättchen, die oft gefiedert sind, oder in langen Nadeln aus. Aus Benzol kristallisiert es in durchsichtigen viereckigen Tafeln. Durch fraktionierte Kristallisation konnten Nadeln und Blättchen ziemlich quantitativ getrennt werden. Beide Kristallformen schmolzen, wie schon E. Deussen beobachtet hatte, bei 120,5° zu einer klaren farblosen Flüssigkeit; ihre Lösungen drehten das polarisierte Licht nach links.

Die polarimetrische Bestimmung der Blättchen ergab folgende Daten:

$s = 0{,}2772$ g $\quad p = 1{,}4220\ \%$ $\quad t = 15°$

l (Benzol) 19,4936 g $\quad d = 0{,}8811\ \%$ $\quad l = 2$ dcm.

$\alpha = -0{,}50°$ und $[\alpha]_D = -19{,}75°$.

Zur Kontrolle wurde eine Verbrennung des Oxydationsproduktes ausgeführt, sie führte zu demselben Ergebnis, welches Deussen erhalten hatte:

0,1398 g Subst.: 0,3460 g CO_2 0,1056 H_2O

$C_{15}H_{22}O_4$:	Ber. C 67,67 %	H 8,27 %	O 24,06 %
	Gef. 67,50 %	8,45 %.	—

Mit Semikarbazid oder Hydroxylamin reagiert es nicht. Das Reaktionsprodukt mit Benzoylchlorid zu fassen war nicht möglich.

Man könnte vielleicht vermuten, daß das Oxydationsprodukt identisch mit der Benzoesäure wäre, da sie sich in manchen Beziehungen etwas ähneln; die folgende Tabelle zeigt aber die völlige Unhaltbarkeit dieser Vermutung:

	Oxydationsprodukt	Benzoesäure
C-Gehalt	67,67 %	68,85 %
H-Gehalt	8,27 %	4,92 %
O-Gehalt	24,06 %	26,23 %
Schmelzpunkt	120,5°	120,4°
Sublimation	sublimiert	sublimiert
Salzbildung	kein Na-, K-Salz	Ba-, K-Salz usw.
Reaktion mit $FeCl_3$	kein Niederschlag	Niederschlag
„ „ $CaCl_2$	„ „	„
Kristallform	vorwiegend dünne Blättchen, Nadeln	Blättchen und Nadeln
Löslichkeit	in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer kaltem Ligroin	Wasser, Alkohol, Äther usw.

Da der Körper in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure eine Trübung gibt, so kann man ihn als eine glykolartige Verbindung ansprechen.

Die Ausbeute an Glykol betrug aus Öl:

$\alpha = -14{,}00°$ 4,3 %
$\alpha = -8{,}55°$ 2,8 %.

Nach diesen Ergebnissen zu schließen, scheint das Oxydationsprodukt nicht dem inaktiven Kohlenwasserstoff im „Caryophyllen“ anzugehören, sondern dem linksdrehenden; wir bezeichnen es daher als „optisch aktives Caryophyllenglykol“.

Zur weiteren Charakterisierung des Glykols sei noch folgendes angegeben:

Das Caryophyllen läßt sich in neutraler wässriger Lösung mit Kaliumpermanganat nicht weiter oxydieren, wohl aber in natronalkalischer Lösung. Das dabei entstehende ölige Produkt (wahrscheinlich ein Säuregemisch) wurde nicht weiter untersucht.

Mit Phenylisocyanat reagiert das Glykol nur unter Abspaltung von H_2O und Bildung von Diphenylharnstoff.

2. Untersuchung der Kalisalze aus der Oxydation des „Caryophyllens“ in wässriger Lösung.

Die bei der Oxydation des „Caryophyllens“ in wässriger Lösung nach Abscheidung des Glykols zurückbleibenden öligen Kalisalze werden noch einige Zeit im geschlossenen Gefäße sich selbst überlassen, es scheiden sich noch geringe Mengen Kaliumkarbonat und -Oxalat aus; man filtriert von diesem ab und versetzt bei 0° mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion, es macht sich hierbei ein schwacher Geruch nach Essig-, Butter- und Baldriansäure bemerkbar. Die freien Säuren scheiden sich als ein schwarzbraunes zähflüssiges Öl ab, welches von der wässrigen Flüssigkeit leicht zu trennen ist; sie werden durch Ausziehen mit heißem Wasser, worin sie löslich sind, von den zähen harzigen Anteilen gereinigt; die wässrigen Auszüge werden darauf etwas eingeengt und nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen. Diese Ätherauszüge werden nach dem Auswaschen mit wenig Wasser über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Läßt man die auf diese Weise gereinigten Auszüge mehrere Wochen lang im geschlossenem Gefäß stehen, so scheidet sich in winzig kleinen Rosetten in geringer Menge eine Säure aus, die nach dem Auswaschen mit Äther bei ca. 173° ohne Zersetzung schmilzt.

Eine raschere Abscheidung dieser kristallinischen, sowie die Gewinnung einer zweiten flüssigen Säure gelang auf folgende Weise:

Die ätherische Lösung wurde vom Äther befreit und der Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Es ging zwischen 170—230° bei 4 mm Druck ein gelb gefärbtes Öl über, während im Kolben ein ziemlich beträchtlicher harziger Rückstand verblieb; die höher siedenden Fraktionen setzten nach einiger Zeit in der Kälte kleine Kristalle an, die durch Auswaschen mit wenig Äther, worin sie fast unlöslich sind, gereinigt einen Fp. von 174° ergaben und auf pag. 56 eingehend beschrieben werden.

Aus den öligen Anteilen der Vakuumdestillation konnte auf folgende Weise eine Säure isoliert werden.

a) Säure $C_{10}H_{16}O_3$.

Wie schon erwähnt, wurden die ätherischen Lösungen vom Äther befreit und der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen; da die Ausbeute an Säuren eine recht geringe war, so mußten mehrmals je 50—100 g Caryophyllen auf die angegebene Weise oxydiert und weiter verarbeitet werden. Die Ergebnisse zweier Vakuumdestillationen sollen im folgenden genauer mitgeteilt werden.

α) Säuren aus 100 g Caryophyllen. ($\alpha = -14^0$.)

I. Fraktion: 150—180° (23 mm)
II. „ 180—194° (22 mm) 0,7 g[1])
III. „ 195—200° (22 mm) 3,1 g
IV. „ 200—203° (22 mm) 1,2 g.

Aus der 2., 3. und 4. Fraktion schieden sich nach geraumer Zeit die oben erwähnten Kristalle ab, die abgesaugt wurden. Die 2. und 3. Fraktion wurden dann zusammen abermals destilliert.

I. Fraktion: 170—180° (16 mm)
II. „ 186—190° (16 mm)
III. „ 190—196° (16 mm).

Der Hauptanteil ging bei 186—190° über und kann dieser Punkt als Siedepunkt der zu besprechenden Säure angenommen werden. Von der zweiten und dritten Fraktion dieser letztgenannten Destillation wurden Elementaranalysen ausgeführt (diese Fraktionen waren durch längeres Stehen so weit wie möglich von den sich immer noch ausscheidenden kristallinischen Anteilen befreit).

II. Fraktion: Siedepunkt = 186—190°. (16 mm).
I. 0,2205 g Subst.: 0,5493 g CO_2 0,1738 g H_2O.
II. 0,1605 g Subst.: 0,4016 g CO_2 0,1290 g H_2O.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{12}H_{18}O_3$	$C_{10}H_{16}O_3$	I.	II.
C	68,57%	65,21%	67,95%	68,24%
H	8,57%	8,70%	8,82%	8,99%

[1]) Anm.: Bemerkenswert ist die äußerst geringe Ausbeute, die darin beruht, daß ein beträchtlicher Teil der Säuren bei der Vakuumdestillation nicht mit übergeht.

Wenn auch die Analysen besser auf die Formel $C_{12}H_{18}O_3$ stimmen, so muß doch aus Gründen, die weiter unten auseinandergesetzt werden, die Formel $C_{10}H_{16}O_3$ angenommen werden.

Die Verbrennung der III. Fraktion lieferte folgende Daten:

0,1100 g Subst.: 0,2554 g CO_2 0,0868 g H_2O
63,31% C 11,11% H.

Wie man sieht, nimmt der C-Gehalt in der höher siedenden Fraktion ab.

β) Säuren aus 200 g Caryophyllen ($\alpha = -8^0$).

Bei dieser Oxydation wurde so verfahren, daß die durch H_2SO_4 abgeschiedenen Säuren mit heißem Wasser in drei Fraktionen ausgezogen wurden. Die 3 Auszüge wurden dann wie schon angegeben gesondert weiter verarbeitet und destilliert.

Destillation des wässrigen Auszuges Nr. 1.

I. Fraktion: 160—180° (4 mm).
II. „ 180—230° (4 mm).

Aus der letzten Fraktion schied sich annähernd 0,075 g kristallinische Säure ab.

Auszug Nr. 2. Die Siedeverhältnisse waren annähernd die selben wie bei 1. Es wurden 0,04 g kristallinische Säure erhalten.

Auszug Nr. 3. I. Fraktion: 165—185° (5 mm).
II. „ 185—230° (5 mm).

Die letzte Fraktion ergab ebenfalls 0,04 g kristallinische Säure.

Man sieht, daß aus dem 1. Auszuge die größte Menge kristallinische Säure erhalten wurde, was darauf zurückzuführen ist, daß dieselbe in heißem Wasser löslicher ist, als die ölige (Keto-) Säure.

Alle drei Destillationen ergaben also zusammen 0,15 g kristallinische Säure; da aber, wie beobachtet wurde, dieselbe immer noch in geringen Mengen in der öligen Säure sich aus-

schied, so dürfte die tatsächlich vorhandene Menge kristallinischer Säure sich schätzungsweise auf 0,2 g belaufen, auf 200 g Caryophyllen berechnet, welches bei der Oxydation ca. 12% Glykol und 36 g ölige Säuren ergab, ist die Ausbeute = 0,10%, also recht gering. Aber gleichfalls gering ist die Ausbeute an öligen Säuren. Eine Erklärung läßt sich dadurch geben, daß das Caryophyllenmolekül durch Kaliumpermanganat leicht aufgespalten wird, und hierbei Oxalsäure und Kohlensäure liefert. In der Tat sind die bei der Oxydation sich bildenden Mengen Kalium-Oxalat und -karbonat ziemlich beträchtlich.[1])

Die einzelnen Fraktionen wurden nun auf ihr Verhalten gegen eingestellte Barytlauge geprüft, um zu ermitteln, wieviel basisch die fragliche Säure wäre. Als Bruttoformel wurde der Säure $C_{10}H_{16}O_3$ zugrunde gelegt.

Titrationen: Barytlauge. 36,3 ccm : 100 ccm $^1/_{10}$ n HCl.

Fraktionen	Siedepunkt	Druck mm	Angewandte Menge Substanz g	Verbrauchte Anzahl ccm Barytlauge	Theoretisch berechnete Menge für $C_9H_{15}OCOOH$ ccm	Ausbeute an Semikarbazon %
Vorlauf	160—178°					
I. Fraktion	178—182°	4	0,3625	4,35	5,43	10
II. „	182—192°	4	0,1078	1,30	1,61	60
III. „	193—205°	4	0,1333	1,85	2,00	30

Die Titrationswerte stimmen annäherungsweise auf eine einbasische Säure.

Die ölige Säure liefert ein noch weiter unten zu beschreibendes Semikarbazon; wie aus der letzten Kolumne der Tabelle noch zu ersehen ist, liefert die II. Fraktion die größte

[1]) Wahrscheinlich enthält auch der bei der Oxydation entstandene Manganschlamm eine gewisse Menge Oxydationsprodukte, die aber jetzt noch nicht isoliert werden konnten.

Menge an Semikarbazon, und ist wohl die Säure in dieser Fraktion zu suchen.

Semikarbazon der Säure $C_{10}H_{16}O_3$.

1 g ölige Säure Sdp. 186—190°, (16 mm,)
1 g Semikarbazidchlorhydrat,
1,4 g Natriumacetat.

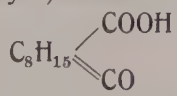
Man löst die Säure in wenig Alkohol, und gibt zu dieser das Semikarbazid und Natriumacetat in wenig Wasser gelöst hinzu. Im verschlossenen Gefäß scheiden sich nach einigen Tagen Kristalle aus, die aus zarten feinen Nädelchen bestehen und büschelförmig angeordnet sind. Aus dem Filtrat fällt nach Zusatz von etwas Wasser noch Semikarbazon aus. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser und wenig gekühltem Alkohol ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Fp. (unrein) 182°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man den Körper rein weiß; er schmilzt bei 186° unter geringer Gelbfärbung. Der Körper ist optisch inaktiv.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,0800 g Subst.: 0,1612 g CO_2 0,0560 g H_2O
II. 0,1072 g Subst.: 0,2170 g CO_2 0,0779 g H_2O
III. 0,1086 g Subst.: 17,2 ccm N (20,5°, 749,5 mm.)

Berechnet für:		Gefunden:		
	$C_{11}H_{19}N_3O_3$	I.	II.	III.
C	54,77%	54,96%	55,25%	—
H	7,88%	8,11%	8,13%	—
N	17,42%	—	—	17,74%.

Die Prozentgehalte stimmen gut auf die Formel $C_{11}H_{19}N_3O_3$; da nun die kristallinische Säure vom Fp. 179,5—180,5° nicht mit Semikarbazid reagiert, so kommt das Semikarbazon vom Fp. 186° der öligen Säure zu, mithin muß diese den Charakter einer Keto- (oder Aldehyd-) Säure



besitzen.

b) Säure $C_{14}H_{24}O_6$(?)

Die harzigen Rückstände, die bei der Destillation der Ketosäure zurückbleiben, wurden mit heißem Wasser ausgezogen, und in diesem Auszug die Säure mit alkoholischem Bleiacetat gefällt.[1]) Durch wiederholtes Auswaschen mit warmem Wasser konnte das Salz rein weiß erhalten werden. Der Siedepunkt liegt bei 4 mm Druck über 230°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. 0,1480 g Subst.: 0,1832 g CO_2 0,0584 g H_2O
II. 0,1500 g Subst.: 0,0932 g $PbSO_4$ entsprechend 42,43 % Pb.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{22}O_6Pb$:	I.	II.
C 34,08 %	33,70 %	—
H 4,46 %	4,37 %	—
Pb 41,99 %	—	42,43 %.

Die Zahlen stimmen gut auf die Formel $C_{14}H_{22}O_6Pb$.

Da die zugehörige Säure bis jetzt noch nicht isoliert, und auch ihre Basizität noch nicht bestimmt werden konnte, so läßt sich eine einwandfreie Formel für die Säure nicht aufstellen.

c) Kristallinische Säure $C_8H_8O_4$.

Die kristallinische Säure, die sich bei der fraktionierten Destillation der öligen Bestandteile in den hochsiedenden Fraktionen ausscheidet, wurde durch Waschen mit wenig kaltem Äther von den öligen harzigen Anteilen größtenteils befreit. Durch Umkristallisieren aus Chloroform-Alkohol wurde die Säure in rosettenförmig angeordneten Blättchen rein erhalten; aus verdünntem Alkohol kommt sie in Form von vierkantigen derben Säulen heraus und schmilzt bei 179,5° bis 180,5°.

Die Säure läßt sich unzersetzt sublimieren; sie ist löslich in Chloroform, Alkohol und heißem Wasser, wenig löslich in

[1]) Anm.: Dieses Salz konnte auch direkt aus den ätherischen Säurelösungen durch Fällen mit alkoholischem Bleiacetat erhalten werden.

Äther. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung und reagiert nicht, wie schon einmal angegeben, mit Semikarbazid. Durch heiße konzentrierte Jodwasserstoffsäure wird die Säure verändert.

Die Elementaranalyse ergab folgendes:

I. 0,0739 g Subst.: 0,1556 g CO_2 0,0360 g H_2O
II. 0,0584 g Subst.: 0,1229 g CO_2 0,0280 g H_2O
III. 0,0829 g Subst.: 0,1752 g CO_2 0,0386 g H_2O

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_8H_8O_4$	I.	II.	III.
C 57,14%	57,42%	57,39%	57,64%
H 4,76%	5,21%	5,36%	5,25%.

Die Analysen stimmen auf die Formel $C_8H_8O_4$, wenn auch die C-Werte immer etwas zu hoch gefunden wurden.

Zusammensetzung, Schmelzpunkt und einige andere Merkmale ließen zuerst vermuten, wie nachfolgende Gegenüberstellung ersehen läßt, daß diese kristallinische Säure mit der von A. v. Baeyer[1]) entdeckten $\Delta_{2.4}$-Dihydrophthalsäure $C_8H_8O_4$ identisch wäre.

	Isolierte kristallinische Säure	$\Delta_{2.4}$-Dihydrophthalsäure
Schmelzpunkt	179,5—180,5°	179—180°
Kristallformen	rosettenförmig angeordnete Blättchen, vierkantige derbe Säulen, Warzen.	rosettenförmig angeordnete Prismen, Warzen.
Löslichkeit	Alkohol, Chloroform, heißes Wasser sublimiert.	Alkohol, Chloroform, heißes Wasser.

Doch konnte durch Versuche E. Deussens mit $\Delta_{2.4}$-Dihydrophthalsäure,[2]) die ihm durch das Entgegenkommen des

[1]) Ann. Chem. **269**, 199 (1892).

[2]) Die Säure wurde nach den Angaben von A. v. Baeyer hergestellt, jedoch konnte sie nicht rein erhalten werden.

Herrn Geheimrat A. v. Baeyer gütigst überlassen war, einwandfrei nachgewiesen werden, daß die fragliche Säure mit der $\Delta_{2.4}$-Dihydrophthalsäure nicht identisch ist. Es zeigte sich auch, daß jene Säure gegenüber n-Kalilauge sich wie eine einbasische verhält. Die Formel läßt sich danach zerlegen in $C_7H_7O_2$—COOH.

Mit einer der in der Literatur bekannten Säuren $C_8H_8O_4$ wie

p-Dioxytoluylsäure (Fp. 176°)

Orsellinsäure (Fp. 176° unter Zersetzung)

Vanillinsäure (Fp. 211°), die bekanntlich durch Oxydation aus dem Eugenol erhalten wird, konnte die kristallinische Säure nicht identifiziert werden.

Wegen Substanzmangel war es nicht möglich gewesen, an die Konstitutionsbestimmung der Säure heranzutreten. Nach der Molekularrefraktion vom Caryophyllen zu schließen, liegt im Kohlenwasserstoff ein bicyklisches System vor. Nicht unberechtigt ist demnach die Vermutung, daß in der fraglichen Säure noch eine ringförmige Verknüpfung der C-Atome vorhanden ist.

II. Oxydation von „Caryophyllen“ in Acetonlösung.

1. Glykol $C_{10}H_{18}O_3$.

Wie bei der Oxydation in wässriger Lösung, so gelangt man auch bei der Oxydation in Acetonlösung zu einem glykolartigen kristallinischen Produkt, das aber bemerkenswerter Weise eine andere Zusammensetzung besitzt.

Bei der Darstellung verfährt man folgendermaßen: 50 g Caryophyllen ($\alpha = -14°$) werden in 300 g Aceton gelöst, etwas Wasser bis zur Trübung hinzugegeben und dann wieder etwas Aceton, bis die Trübung verschwindet. Die Reaktion nimmt man zweckmäßig in einer geräumigen Glasflasche vor, die dauernd stark durch eine Kältemischung gekühlt wird. Nun wird zu dieser Lösung die für 2 Atome berechnete Menge Permanganat in fein gepulvertem Zustande in kleinen Portionen hinzugegeben. Zur Oxydation der angewandten

Menge „Caryophyllen“ waren gewöhnlich 2 Tage erforderlich. Nach vollständiger Oxydation wurde das Aceton mit Wasserdampf abdestilliert, es ging, nachdem alles Aceton übergetrieben war, noch ein farbloses Öl über (vgl. Anm. S. 60).

Die bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit wird vom Manganschlamm getrennt und derselbe mehrere Male mit heißem Wasser gewaschen. Die Filtrate werden unter Einleiten von Kohlensäure ein wenig eingedampft, die Flüssigkeit wird alsdann in einer Glasschale zur Kristallisation beiseite gestellt. Nach vier Wochen scheiden sich warzenförmige weißliche Kristalle aus. Abgesaugt und auf Ton getrocknet liefern sie nach dem Umkristallisieren aus Wasser feine weiße Nädelchen. Der Körper schmilzt dann bei 135—136° zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Reinigung dieses Körpers war sehr mühevoll und mit Substanzverlust verbunden. Durch häufiges Umkristallisieren aus Benzol konnte der Schmelzpunkt auf 145—146° gebracht werden. Zu den Analysen wurde der Körper erst kurz vor der Analyse umkristallisiert, da sonst der Schmelzpunkt zurückging. Daß es auf sorgfältiges Umkristallisieren der Substanz ankommt, zeigen die folgenden Verbrennungen:

Präparat vom Schmelzpunkt 135°.

I. 0,1215 g Subst.: 0,2709 g CO_2 0,1092 g H_2O
II. 0,1094 g Subst.: 0,2420 g CO_2 0,1015 g H_2O.

Präparat vom Schmelzpunkt 142°.

I. 0,1295 g Subst.: 0,2916 g CO_2 0,1145 g H_2O
II. 0,1414 g Subst.: 0,3177 g CO_2 0,1273 g H_2O.

Präparat vom Fp. 145—146°.

I. 0,1055 g Subst.: 0,2392 g CO_2 0,0893 g H_2O
II. 0,1233 g Subst.: 0,2903 g CO_2 0,1099 g H_2O
II. 0,1297 g Subst.: 0,3053 g CO_2 0,1138 g H_2O.

Gefunden:

Ber. für $C_{10}H_{18}O_3$	Präp. v. Fp. 135°		Präp. v. Fp. 142°		Präp. v. Fp. 145—146°		
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	III.
C 64,46%	60,83	60,33	61,48	61,28	64,27	64,21	64,20
H 9,68%	10,06	10,38	9,89	10,07	9,84	9,97	9,81

Die Analysen weisen auf die Formel $C_{10}H_{18}O_3$ hin. Die Verbindung ist löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und in siedendem Benzol (zu ca. 0,5%).

Mit wässriger Natronlauge bei 100° behandelt, erhält man die Kristalle unverändert wieder.

Die Verbindung hat einen anhaltend bittersüßen Geschmack und ist, wie schon einmal erwähnt, optisch inaktiv.

Nach dem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure scheint, wie oben kurz erwähnt, eine glykolartige Verbindung vorzuliegen.[1])

2. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Glykol.

Erwärmt man die Verbindung $C_{10}H_{18}O_3$ mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so nimmt man einen schwachen kampfenartigen Geruch wahr. Filtriert man von dem Niederschlag ab, wäscht gut mit heißem Wasser und trocknet auf Ton, so erhält man ein weißliches amorphes sprödes Reaktionsprodukt, das bei ca. 80° schmilzt. Kristallinisch konnte es nicht erhalten werden.

[1]) Anm. Bei dem Abdestillieren des Acetons mit Wasserdampf ging ein farbloses Öl über, das getrocknet und im Vakuum bei 137—140° (32 mm) siedete. Die optische Drehung betrug: $\alpha = -24{,}45°$. Bei einer anderen Oxydation, die bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wurde, betrug die Drehung $\alpha = -0{,}30°$.

Mit dem Öl von $\alpha = -24{,}45°$ wurden Anlagerungsversuche mit N_2O_3 und NOCl vorgenommen, das Reaktionsgemisch nahm wohl eine lebhafte Blaufärbung an, ein kristallinisches Produkt konnte jedoch nicht erhalten werden.

Zur Orientierung wurde eine Elementaranalyse ausgeführt, die gefundenen Werte weisen annähernd verhältnismäßig gut auf eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ hin.

0,0578 g Subst.: 0,1468 g CO_2, 0,0506 g H_2O

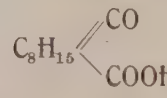
$C_{10}H_{16}O_2$	Ber. C	71,43	H 9,52
	Gef.	69,28	9,79.

Die Entstehung dieser Verbindung kann man sich folgendermaßen denken:

$$C_{10}H_{18}O_3 — H_2O = C_{10}H_{16}O_2.$$

Folgerungen aus den Oxydationsergebnissen für die Konstitution des „Caryophyllens".

Durch Oxydation von „Caryophyllen" mit wässriger Kaliumpermanganatlösung bei 0° sind bis jetzt drei gut zu charakterisierende Verbindungen isoliert worden: das Glykol $C_{15}H_{22}O_4$, die Keto-(oder Aldehyd-)säure



bezw. ihr Semikarbazon, und die kristallinische Säure $C_7H_7O_2COOH$. Bei der Oxydation von „Caryophyllen" mit Permanganat in Aceton bei einer Temperatur unter 0° gelangt man zu einem Glykol $C_{10}H_{18}O_3$. Die beiden Säuren $C_{10}H_{16}O_3$ und $C_8H_8O_4$ sowie das Glykol $C_{10}H_{18}O_3$ enthalten 5 resp. 7 Kohlenstoffatome weniger als das „Caryophyllen" $C_{15}H_{24}$.

Dem „Caryophyllen" liegt nach der Molekularrefraktion ein bicyklisches System zugrunde, man kann daher wohl, nach den Oxydationsergebnissen zu schließen, als Kohlenstoffskelett einen Naphthalinring annehmen:

Wenn diese Vermutung zutrifft, so liegt dem Glykol $C_{15}H_{22}O_4$ noch der Naphthalinring zugrunde, während bei der Säure $C_8H_8O_4$ ein Ring aufgespalten zu sein scheint.

Daß bei der Oxydation von „Caryophyllen" in Aceton unter 0° eine Verbindung $C_{10}H_{18}O_3$ entsteht, die 5 C-Atome weniger

enthält als das Ausgangsmaterial, kann dahin erklärt werden, daß aus dem Zweiringsystem eine oder mehrere aliphatische Seitenketten (Methyl-Propyl-Gruppen) eliminiert werden, die zusammen 5 C-Atome besitzen; unentschieden bleibt es hierbei, ob der aliphatische Rest aus einer Propyl- und einer Äthylgruppe oder aus einer Propyl- und zwei Methylgruppen usw. zusammengesetzt ist. Gegen eine Anordnung der Seitenketten, wie sie Semmler für die Santalole annimmt (vgl. pag. 17) scheint mancherlei zu sprechen.

II. Über Verbindungen von Eisen und Chrom mit Fluorwasserstoffsäure.

A) Über das Eisenfluorid $Fe_3F_8 \cdot 10aq$.

In Gemeinschaft mit H. Keßler stellte E. Deussen[1]) auf Grund eingehender Untersuchungen für das Scheurer-Kestnersche Eisenfluorid $Fe_2F_6 \cdot 9aq$ die Formel $Fe_3F_8 \cdot 10aq$ auf; diese Formel ist zwar etwas auffallend im Gegensatz zu den anderen Halogenverbindungen des Eisens, wird aber annehmbar, wenn man bedenkt, daß das Fluor eine gesonderte Stellung unter den Halogenen einnimmt, es sei nur hier auf die verschiedenen Fluorsalze des Kaliums KF, KFFH, $KF(FH)_2$ und $KF(FH)_3$ hingewiesen. Um etwaigen Zweifel an der Richtigkeit der Formel $Fe_3F_8 \cdot 10aq$ zu beseitigen, unternahm ich es, das Salz auf seinen Gehalt an Eisen, Wasser und vor allem an Fluor aufs genaueste zu prüfen.

Nachprüfung der Formel des Eisenfluorids.

Das Eisenfluorid wurde nach folgender Methode dargestellt: Reines Eisenhydroxyd, das durch Fällen von Eisenchlorid mit Ammoniak gewonnen worden war, wurde in reiner Kahlbaumscher Flußsäure gelöst, und die Lösung nach Zugabe von etwas Salpetersäure in einer Platinschale eingedampft. Es schied sich ein rötliches Salz ab, das durch Auswaschen mit kaltem Wasser von überschüssiger Flußsäure befreit wurde. Durch Umkristallisieren aus kaltem Wasser, dem einige Tropfen Flußsäure hinzugesetzt waren, wurde das Salz rein erhalten.

Das reine Salz ist von schwach rötlicher Farbe: in kaltem Wasser ist es im Verhältnis 1 : 80 löslich, mit Ammoniak liefert

[1]) Sitzungsbericht der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Bd. CXV, II.

es einen rotbraunen Niederschlag von fluorhaltigem Eisenhydroxyd.[1])

Analysen:

1. Eisenbestimmung.

Das Eisen wurde nach Abrauchen der Flußsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure in einer Platinschale mit Salzsäure aufgenommen und mit Ammoniak gefällt. Das Eisenhydroxyd wurde nochmals in Salzsäure gelöst, wiederum mit Ammoniak gefällt und das Eisen als Fe_2O_3 gewogen.

0,1554 g Subst.: 0,0745 g Fe_2O_3 = 33,54 % Fe
0,1234 g Subst.: 0,0589 g Fe_2O_3 = 33,39 % Fe
0,1290 g Subst.: 0,0621 g Fe_2O_3 = 33,68 % Fe
0,1081 g Subst.: 0,0519 g Fe_2O_3 = 33,59 % Fe
0,1474 g Subst.: 0,0705 g Fe_2O_3 = 33,45 % Fe
im Mittel 33,53 % Fe.

2. Fluorbestimmung.

Das Fluor wurde nach der Lenzschen Methode bestimmt, die H. Kessler für diese Zwecke etwas modifizierte.[2])

0,1581 g Subst.: 0,0960 g $CaFl_2$ = 29,57 % F
0,1594 g Subst.: 0,0947 g $CaFl_2$ = 29,87 % F
im Mittel = 29,72 % F
unter Berücksichtigung der Korrektur + 0,8 % F[3])
also im Mittel 30,52 % F.

3. Wasserbestimmung.

Das Wasser wurde zuerst nach der Methode von Rose und Jannasch bestimmt, indem die Substanz fein gepulvert

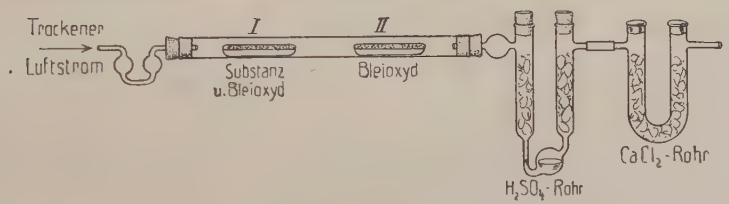
[1]) l. c.

[2]) Kessler, Diss., p. 23.

[3]) Bei der Bestimmung des Fluors in Natrium- und Ammoniumfluorid fand Kessler, daß der Fluorgehalt regelmäßig um nahezu 0,8 % niedriger gefunden wurde, als die Theorie verlangte; diese Differenz wurde auch bei diesen Analysen berücksichtigt.

im Kugelrohr von Kaliglas erhitzt wurde, das ausgetriebene Wasser wurde in tarierten Chlorcalciumröhren aufgefangen und gewogen. Diese Methode lieferte aber keine gut übereinstimmenden Resultate; die Methode wurde nun dahin abgeändert, daß das Kugelrohr im Ölbad erhitzt wurde, um auf diese Weise eine gleichmäßige Temperatur zu erzielen; aber diese Ergebnisse waren ebenfalls nicht recht befriedigend.

Erst nachstehende Versuchsanordnung führte zu übereinstimmenden Resultaten (vgl. nachstehende Figur).



Die Substanz wurde in einem Kupferschiffchen (I) in Bleioxyd eingebettet, das durch Erhitzen auf 200—250° getrocknet war. Das Schiffchen wurde in eine ca. 35 cm lange, beiderseits offene Verbrennungsröhre eingeführt, außerdem noch ein zweites Kupferschiffchen (II), das aber nur mit getrocknetem Bleioxyd angefüllt war. Die Anordnung der beiden Schiffchen war derartig, daß das aus der Substanz ausgetriebene Wasser über das nur mit Bleioxyd gefüllte Schiffchen strich. Diese Verbrennungsröhre wurde an dem einen Ende mit einem gewogenen Schwefelsäurerohr, am anderen mit der Zuleitung für einen kontinuierlich trockenen Luftstrom verbunden. Durch Erhitzen des Rohres auf 250° ca. $^3/_4$ Stunde lang wurde das Wasser in die Absorptionsröhre übergetrieben[1]) und dieselbe dann gewogen.

0,1630 g Subst.: 0,0580 g H_2O = 35,58% H_2O
0,1515 g Subst.: 0,0545 g H_2O = 35,97% H_2O
0,1327 g Subst.: 0,0473 g H_2O = 35,63% H_2O
0,1568 g Subst.: 0,0560 g H_2O = 35,71% H_2O
im Mittel = 35,72% H_2O.

[1]) Zum Schutze wurde sie an ihrem offenen Ende mit einem $CaCl_2$-Rohre versehen.

In der folgenden Tabelle sind die Analysenwerte für Fe, F und H_2O zusammengestellt.

	Berechnet für:	
	$Fe_3F_8 \cdot 10$ aq.	$Fe_3F_9 \cdot 9$ aq.
Eisen:	33,6 %	33,53 %
Fluor:	30,4 %	34,13 %
Wasser:	36,0 %	32,33 %

	Gefunden:					
	I.	II.	III.	IV.	V.	im Durchschnitt
Eisen:	33,54	33,39	33,68	33,59	33,45	33,53 %
Fluor:	29,57	29,87	—	—	—	30,52 % (inkl. Korrektur)
Wasser:	35,58	35,97	35,63	35,71	—	35,72 %

Auch diese Nachprüfung ergab, wie ersichtlich, für das Eisenfluorid die Formel $Fe_3F_8 \cdot 10$ aq.

B. Über die Zusammensetzung des Eisenoxydfluorids.

Eisenoxydfluorid wurde zuerst von Scheurer-Kestner[1]) dargestellt; genannte Forscher erhielten es, indem sie eine wässrige Lösung von Eisenfluorid mit Ammoniak versetzten. Das Oxyfluorid ist ein rotbraunes Pulver, das mit Kali- oder Natronlauge erhitzt etwas Fluorwasserstoff abgibt, in der Rotglut liefert es reines Fe_2O_3.

Zur Darstellung des Oxyfluorids wurde das Eisenfluorid in folgender Weise mit Ammoniak in Reaktion gebracht: 1 g Eisenfluorid wurde unter Benutzung von Platinkölbchen in 80 g kaltem Wasser gelöst; unter ständigem Rühren wurde bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Bürette n-Ammoniak hinzugegeben. Um einen Überschuß von Ammoniak zu vermeiden, wurden von Zeit zu Zeit Tüpfelreaktionen auf rotem

[1]) Ann. chim. phys. **3**, 68, 493 (1863).

Lackmuspapier gemacht. Es waren für 1 g Fluorid 15,5 ccm n-Ammoniak, bei anderen Versuchen 18,5 ccm und 17 ccm erforderlich.

Der rotbraune Niederschlag wurde schnell abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion auf Ammoniak mehr gab. Die Substanz wurde über Chlorcalcium im gewachsten Exsikkator getrocknet. Die nachfolgende Bestimmung des Eisengehalts[1]) zeigt, daß die Verbindung nicht von konstanter Zusammensetzung zu erhalten ist.

I. 0,0426 g Subst. ergaben nach 1 Tage 0,0274 g Fe_2O_3 = 44,99% Fe
II. 0,0642 g Subst. ergaben nach 3 Tagen 0,0484 g Fe_2O_3 = 52,74% Fe
III. 0,0927 g Subst. ergaben nach 5 Tagen 0,0704 g Fe_2O_3 = 53,01% Fe
IV. 0,0384 g Subst. ergaben nach 6 Tagen 0,0275 g Fe_2O_3 = 50,00% Fe
V. 0,0966 g Subst. ergaben nach 7 Tagen 0,0733 g Fe_2O_3 = 53,08% Fe
VI. 0,0485 g Subst. ergaben nach 10 Tagen 0,0356 g Fe_2O_3 = 51,35% Fe.

Aller Wahrscheinlichkeit nach gibt das Oxyfluorid beim Liegen Wasser (und Flußsäure?) ab.

Auch bei 0° gelang auf die angegebene Weise die Darstellung eines Oxyfluorids von konstanter Zusammensetzung nicht; eine exakte Formel für das Eisenoxyfluorid aufzustellen, wie es Scheurer-Kestner getan, ist daher nicht angängig.

C. Orientierende Untersuchungen über das Poulenc'sche Chromfluorid $Cr_2F_6 \cdot 7aq.$

Die Chromfluoride sind bisher von Berzelius, St. Claire-Deville, M. Fabris und Poulenc untersucht worden; die Untersuchungen der letzteren sind von größerer Wichtigkeit.

Poulenc[2]) gibt die Darstellungsweise und die Eigenschaften der Fluoride CrF_2, Cr_2F_6 und die eines wasserhaltigen

---

[1]) Die Eisenbestimmungen wurden wie bereits oben erwähnt ausgeführt.

[2]) Compt. rend. **116**, 253.

Fluorids $Cr_2F_6 \cdot 7aq$ an, während es Fabris[1]) gelang ein violettes Chromfluorid $CrF_3 + 9aq$. zu erhalten.

Dammer[2]) gibt ferner noch ein wasserhaltiges Chromfluorid an, welches von der Firma Koepp & Co. in Östrich hergestellt worden ist, und die Zusammensetzung $CrF_3 + 4H_2O$ hat, es findet Verwendung im Zeugdruck.

Das Chromfluorid $Cr_2F_6 \cdot 7aq$ wurde nach der Methode von Poulenc erhalten: Chromhydroxyd wurde in eine Platinschale mit konzentrierter reiner Flußsäure versetzt. Das Hydroxyd löst sich verhältnismäßig leicht unter starker Gas- und Wärmeentwicklung auf, es entstand eine dunkelgrüne Lösung, die auf dem Wasserbade fast zur Trockene eingedampft wurde; mit wenig Wasser wurde der Rückstand aufgenommen, und die Lösung in absoluten Alkohol eingetragen. Nach längerem Stehen schieden sich kleine hellgrüne Prismen ab, die abfiltriert und gut zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden.

Dieses Fluorid ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, auch etwas in Alkohol. Die Löslichkeit in Alkohol wurde auf folgende Weise bewiesen: ein Tropfen der über der Substanz befindlichen Lösung wurde auf Filtrierpapier gebracht und der Alkohol verdampft; das Stückchen Filtrierpapier wurde auf dem Platinblech verascht und mit Natriumkarbonat geschmolzen; es bildete sich eine gelbe Schmelze, ein Beweis dafür, daß Chromfluorid in Lösung gegangen ist. Gegen verdünnte Salz- und Schwefelsäure ist das Salz sehr beständig.

Wird das Salz geglüht, so verliert es Wasser und Flußsäure und geht in Chromoxyd über, ohne daß kleine Mengen des unzersetzten Salzes sublimieren.

Die Analyse des Poulenc'schen Chromfluorids $Cr_2F_6 \cdot 7aq$ lieferten folgende Zahlen:

1. Chrombestimmung.

Das Chrom wurde, nach dem Verjagen der Flußsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Schwefelsäure, mit Ammoniak in

[1]) Gazetta chimica italiana t. **20,** 582.
[2]) Dammer, III, pag. 544 (1893).

der Siedehitze gefällt, und das Chrom nach dem Trocknen als Cr_2O_3 gewogen.

0,0914 g Subst.: 0,0408 g Cr_2O_3 = 30,56 % Cr
0,1656 g Subst.: 0,0750 g Cr_2O_3 = 31,01 % Cr
im Mittel = 30,79 % Cr.

Die Bestimmung des Chroms durch Glühen einer abgewogenen Menge Fluorid im Platintiegel, und Berechnen desselben aus dem gebildeten Cr_2O_3 lieferte folgende Werte:

0,2043 g Subst.: 0,0912 g Cr_2O_3 = 30,56 % Cr
0,0947 g Subst.: 0,0426 g Cr_2O_3 = 30,80 % Cr
im Mittel = 30,68 % Cr.

Es wurde also für Chrom im Durchschnitt gefunden:

I. durch Fällen mit Ammoniak 30,79 % Cr
II. durch Glühen der Substanz 30,68 % Cr
Chrom = 30,74 %.

2. Bestimmung des Wassers.

Das Wasser wurde nach der Methode bestimmt, wie sie auf pag. 69 angegeben wurde.

0,1847 g Subst.: 0,0711 g H_2O = 38,44 % H_2O
0,0964 g Subst.: 0,0369 g H_2O = 38,28 % H_2O
0,0855 g Subst.: 0,0333 g H_2O = 38,95 % H_2O
im Mittel = 38,56 % H_2O.

3. Bestimmung des Fluors.

Der Fluorgehalt wurde nach folgender Methode bestimmt:[1]) Das Salz wurde bis zur völligen Zersetzung mit Natriumkarbonatlösung erwärmt, von dem abgeschiedenen Oxyd abfiltriert und in der Lösung durch Calciumchlorid ein Gemenge von Calciumfluorid und -karbonat gefällt. Der Niederschlag wurde dekantiert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde im Platintiegel geglüht und der Glührückstand in einer Porzellanschale mit Wasser und Essigsäure in geringem Überschuß versetzt. Als-

[1]) Fresenius: Quantitative Analyse I, 429.

dann wurde auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und zwar so lange, bis aller Geruch nach Essigsäure geschwunden ist. Der aus Fluorcalcium und essigsaurem Kalk bestehende Rückstand wurde mit Wasser erhitzt, das Fluorcalcium abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

0,1082 g Subst.: 0,0682 g CaF_2 = 30,64 % F
0,1478 g Subst.: 0,0918 g CaF_2 = 30,15 % F
im Mittel = 30,40 % F.

Berechnet für:

	$Cr_3F_8 \cdot 11aq$	$Cr_3F_9 \cdot 10aq$
Chrom:	30,83 %	30,77 %
Fluor:	30,04 %	33,72 %
Wasser:	39,13 %	35,50 %

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	im Durchschnitt
Chrom:	30,56	31,01	30,56	30,80	30,74 %
Fluor:	30,64	30,15	—	—	30,40 %
Wasser:	38,44	38,28	38,95	—	38,56 %

Dem Chromfluorid kommt nach den Analysenergebnissen die Formel $Cr_3F_8 \cdot 11aq$, also eine dem Eisenfluorid $Fe_3F_8 \cdot 10aq$ analoge Formel zu.[1])

[1]) Obige orientierende Untersuchungen über Chromfluoride wurden aus Rücksicht auf die Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe abgebrochen. — Inzwischen ist von A. Werner und N. Costachescu eine Abhandlung erschienen: „Über die Hydrate des Chromfluorids und einen Fall von Koordinationspolymerie bei Hydraten" (Berl. Berl. **41**, 4242 [1908]); wie jedoch aus dieser Abhandlung hervorgeht, beschäftigten sich genannte Forscher mehr mit Konstitutionsfragen, während es meine Aufgabe war, die Bruttoformel der Chromfluoride zu ermitteln. Werner und Costachescu fanden u. a. ein mit dem Poulenc'schen Chromfluorid $(CrF_3)_2 \cdot 7aq$ isomeres Fluorid. — Jedenfalls bedürfen die quantitativen Bestimmungen von Chrom, Fluor und Kristallwasser einer eingehenden Prüfung.

Zusammenfassung.

I. Teil.

1. Die von Deussen-Lewinsohn gefundene Tatsache, daß das Caryophyllen der Literatur nicht einheitlich ist, sondern aus zwei isomeren Kohlenwasserstoffen, $C_{15}H_{24}$, besteht, einem optisch inaktiven und einem schwach linksdrehenden, wurde bestätigt.

2. Es wurde experimentell nachgewiesen, daß das Caryophyllennitrosat dem inaktiven Kohlenwasserstoff im Caryophyllen angehört.

3. Der Schmelzpunkt dieses Nitrosats wurde gegenüber allen bisherigen Angaben auf 162° festgelegt.

4. Das durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das blaue Nitrosit entstehende d-Nitrosocaryophyllen hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{25}NO_2$, ist also als ein Nitrocaryophyllen zu bezeichnen.

5. Dieses Nitrocaryophyllen ist auch durch Reduktion des blauen Nitrosits mit naszierendem Wasserstoff erhältlich.

6. Die Angaben Schreiners und Kremers über die Belichtungsversuche des blauen Nitrosits wurden näher untersucht und richtiggestellt.

a) Das α-compound des blauen Nitrosits (Belichtung in Alkohol) wurde in zwei Bestandteile zerlegt:

1. ein Nitrosat $C_{15}H_{22}N_2O_4$ $[\alpha]_D$ Benzol + 57,22° Fp. 131—132°,

das identisch ist mit Verbindungen, die aus dem blauen Nitrosit durch Einwirkung von siedendem Ligroin, Chromsäure-Eisessig und siedendem Alkohol gewonnen wurden.

2. einen optisch inaktiven Körper vom Fp. 96°.

b) Das β-compound (Belichtung in Benzol); ihm kommt die Formel $C_{15}H_{24}N_2O_4$ zu, Fp. 159° (unter Zersetzung); ist optisch inaktiv, identisch mit einer Verbindung, die aus dem blauen Nitrosit durch Einwirkung von siedendem Ligroin entsteht.

7. Die Annahme von Deussen-Lewinsohn, daß das blaue Nitrosit dem linksdrehenden Kohlenwasserstoff im Caryophyllen angehört, fand Bestätigung, das optische Drehungsvermögen liegt angenähert bei — 8°.

8. Die drei isomeren Kohlenwasserstoffe des Caryophyllens erhielten folgende Bezeichnung:

Der optisch inaktive Kohlenwasserstoff: — α-Caryophyllen;
der optisch aktive Kohlenwasserstoff (α = — 8° ca.): — β-Caryophyllen;
der optisch aktive Kohlenwasserstoff (α = — 20° annäherungsweise): — γ-Caryophyllen.

9. Für einige Derivate des α- und β-Caryophyllens wurde folgende präzisere Bezeichnungsweise eingeführt:

Für das inaktive Caryophyllennitrosochlorid Fp. 177°: α-Caryophyllenitrosochlorid;
für das Schreiner-Kremers'sche inaktive Caryophyllennitrolbenzylamin Fp. 128°: α-Caryophyllenbenzylamin;
für das aktive Caryophyllennitrosochlorid Fp. 159°: β-Caryophyllennitrosochlorid;
für das Schreiner-Kremers'sche aktive Caryophyllennitrolbenzylamin Fp. 167°: β-Caryophyllennitrolbenzylamin Fp. 172—173°;
für das aktive blaue Caryophyllennitrosit Fp. 115°: β-Caryophyllennitrosit;
für das aktive weiße Caryophyllennitrosit Fp. 139°: β-Caryophyllenisonitrosit;
für das inaktive Caryophyllennitrosat Fp. 162°: α-Caryophyllennitrosat;
für das aktive Caryophyllennitrosat Fp. 131—132°: β-Caryophyllennitrosat.

10. Gegen Einwirkung von verdünnter 5%iger Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei 100° erwies sich das Caryophyllen beständig.

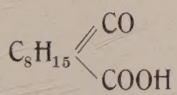
11. Aus dem Vorlauf bei der Caryophyllenalkoholdarstellung konnte ein tricyklisches Sesquiterpen isoliert werden, das mit keinem bis jetzt in der Sesquiterpenreihe bekannten identisch und durch einen recht niedrigen Siedepunkt gekennzeichnet ist.

12. In den Nelkenstielsesquiterpenen wurde ein neuer hochmolekularer Bestandteil (Fp. 146—148°) zu ungefähr 0,1% aufgefunden, dem die Formel $C_{21}H_{30}O$ zukommt.

13. Das von E. Deussen bei der Oxydation von Caryophyllen in wässriger Lösung isolierte Oxydationsprodukt von der Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_4$, $[\alpha]_D$ Benzol = — 19,75° wurde als Glykol angesprochen.

14. Aus den Kalisalzen der Oxydation in wässriger Lösung wurden folgende Säuren isoliert:

a) Keto-(oder Aldehyd-)säure



Siedepunkt (16 mm) 186—190° charakterisiert durch ein Semikarbazon, $C_{11}H_{19}N_3O_3$ Fp. 186°.

b) Säure $C_{14}H_{24}O_6$ (?).

c) Kristallinische Säure $C_7H_7O_2$—COOH Fp. 179,5—180°, die mit keiner in der Literatur bekannten Säure von der Formel $C_8H_8O_4$ identisch ist.

15. Bei der Oxydation in Acetonlösung wurde ein Glykol von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_3$ gewonnen (Fp. 145—146°, optisch inaktiv), das mit verdünnter Schwefelsäure Wasser abspaltet.

16. Nach der Molekularrefraktion liegt im „Caryophyllen“ ein bicyklisches System vor. Nach den Abbauprodukten zu schließen, ist die Vermutung nicht von der Hand zu weisen,

daß dem „Caryophyllen“ ein hydrierter Naphthalinring zukommt, der eine oder mehrere aliphatische Seitenketten mit einem Gehalt von 5 C-Atomen besitzt.

II. Teil.

1. Die für das Eisenfluorid von Deussen-Kessler aufgestellte Formel $Fe_3F_8 \cdot 10\,aq.$ wurde durchaus bestätigt gefunden.

2. Eisenoxyfluoride sind in fester Form sehr veränderlich; Formeln können infolgedessen nicht aufgestellt werden; die von Scheurer-Kestner aufgestellte Formel ist daher hinfällig.

3. Orientierende Untersuchungen über das Poulenc'sche Chromfluorid $Cr_2F_6 \cdot 7\,aq.$ scheinen für eine dem Eisenfluorid $Fe_3F_8 \cdot 10\,aq.$ analoge Formel zu sprechen.

Lebenslauf.

Ich, Adolf Loesche, evang.-luth. Konfession, wurde am 18. Oktober 1883 zu Magdeburg geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich in der Vorschule meiner Vaterstadt und besuchte hierauf die Realschule, später die Guericke-Schule (Oberrealschule mit Realgymnasium) in Magdeburg, welch' letztere ich mit dem Reifezeugnis für Prima verließ.

Sodann studierte ich in Karlsruhe, Rostock und Leipzig; an letztgenannter Universität bestand ich am Laboratorium für angewandte Chemie das für Chemiker vorgeschriebene Verbandsexamen; sowie bei Prof. Dr. Rassow ein Ergänzungsexamen in chemischer Technologie.